Mischbarkeit und Mischungswärmen von Flüssigkeitspaaren.

Ein Beitrag zur Kenntnis des flüssigen Zustands.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 4. Juni 1937 von

Hermann Frahm

aus Berlin-Schöneberg

1938

Druckerei und Verlag wissenschaftl. Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Berichterstatter:
Professor Dr. K. L. Wolf.

Professor Dr. F. Harms.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung 1

II. Experimenteller Teil 4

Bestimmung der Mischungswärmen 4

Mechanischer Aufbau des Kalorimeters 4

Temperaturmessung 8

Meßverfahren und Eichung 10

Ausführung der Messungen 11

Korrektion des Wärmeaustausches 12

Sonstige Korrekturen 14

Meßgenauigkeit 14

Bestimmung der Mischbarkeit 15

Reinigung der Substanzen 18

III. Meßergebnisse 20

Mischungswärmen 20

Mischbarkeit 23

Tabellen 24

IV. Auswertung der Ergebnisse 33

Grundlagen und Definitionen 33

Mischungswärmen dipolloser Stoffe 43

Mischungswärmen der aliphatischen Alkohole mit dipollosen Stoffen . 45

Abhängigkeit der Assoziation und Solvatation vom sterischen Bau des Alkohols 46

Beeinflussung der Assoziation durch den unpolaren Stoff . . . 50

Temperaturabhängigkeit 53

V. Anwendung der Ergebnisse 57

Spezifische Wärmen von Mischungen 57

Mischbarkeit 58

VI. Zusammenfassung 75

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549803_0049

I. Einleitung.

Wenn in folgendem über Messungen der Mischungswärmen von Flüssigkeitspaaren berichtet wird, so geschieht dies in der Absicht, diese Messungen Fragen der allgemeinen Chemie nutzbar zu machen. Die allgemeine Chemie wie die Chemie als Lehre vom Stoff überhaupt muß insbesondere die Frage nach den Formarten des Stoffs (Aggregatzuständen) grundsätzlich beantworten derart, daß es möglich wird, auch für die vielen besonders mit dem flüssigen Zustand in Zusammenhang stehenden Fragen — wie beispielsweise die Deutung der Löslichkeitsverhältnisse, des Dampfdrucks und des Verlaufs der (meistens in Flüssigkeiten verlaufenden) chemischen Umsetzungen — eine befriedigende Lösung zu finden.

Für eine umfassende Theorie der Formarten des Stoffs bildet heute die Molekular-Theorie die gegebene Grundlage, wie auch sonst die molekulare Betrachtung sich bei der Behandlung mannigfaltiger naturwissenschaftlicher Probleme bewährt hat. Im Bereich des chemischen Geschehens hat die Annahme von kleinsten, die chemische Eigenart des betreffenden Stoffes noch wahrenden Teilchen, die Annahme von Molekülen also, ein Verständnis der chemischen Erscheinungen überhaupt erst ermöglicht und wir müssen ihr auf Grund ihrer Bewährung in zahllosen Fällen einen so hohen Wirklichkeitsgehalt zuerkennen, daß es folgerichtig ist, wenn wir auch Verhalten und Eigenschaften der Formarten des Stoffs aus dem Zusammenwirken einer Vielzahl solcher (chemisch abgesättigter) Moleküle zu erklären versuchen.

Für den Gaszustand ist die molekularphysikalische Theorie heute bereits grundsätzlich und mit Erfolg durchgeführt: die Annahme massebegabter, frei beweglicher, sich stoßender Teilchen, deren kinetische Energie ein Maß für die Temperatur ist, führt unmittelbar zu den auf Grund makroskopischer Beobachtung gewonnenen Gasgesetzen. Zur Deutung der Eigenschaften des festen Körpers jedoch reicht die Annahme nur massebegabter bewegungsfähiger Teilchen allein nicht mehr aus. Um die jedem festen Körper eigene Formfestigkeit zu verstehen, müssen wir den Teilchen Kräfte zuschreiben, die den Zusammenhalt im festen Körper bewirken, und fernerhin eine

Gestalt, die bei fester Lagerung die Art der Packung bestimmt. Masse, Kraft und Gestalt der Teilchen geben also dem festen Körper seine für ihn charakteristischen Eigenschaften.

Wollen wir nun weiterhin auch den flüssigen Zustand von hier aus verstehen, so stellen wir uns die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen gegeneinander, die ja wegen der fehlenden Formfestigkeit des flüssigen Körpers vorhanden sein muß, durch eine verminderte Wirkung der (zwischenmolekularen) Kräfte als beim festen Körper hervorgerufen vor, die so gering ist, daß sie nicht mehr zur vollen Aufhebung der Verschiebbarkeit ausreicht, aber doch noch so stark ist, daß durch sie der Zusammenhalt der Teilchen untereinander gewahrt bleibt. Jedoch nicht allein durch die Größenordnung und Reichweite der Kräfte ist das Verhalten von Flüssigkeiten bestimmt, sondern auch durch die Ordnung und die Orientierung der Moleküle zueinander. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Möglichkeiten, die sich hier bieten, besonders vielfältig sind, eben weil die Ordnung wegen der Verschiebbarkeit der Moleküle gegeneinander keine feste sein kann; dem Versuch, den flüssigen Zustand molekulartheoretisch vollständig zu beschreiben, erstehen demnach die größten Schwierigkeiten, insbesondere auch deshalb, weil oft nicht ohne weiteres möglich ist, anzugeben, was eigentlich in der Flüssigkeit als Molekül anzusehen ist. Sprechen wir (auf Grund der Avogadro'schen Hypothese) im Gas jedes frei bewegliche Teilchen als Molekül an, so wäre von dieser Definition aus im festen Zustand der ganze feste Körper als Molekül zu bezeichnen [1]); in der Flüssigkeit jedoch bleibt vom Standpunkt der Avogadro'schen Hypothese her der Molekularbegriff völlig unbestimmt, weil wir, wenn ein den Gasmolekülen entsprechendes Teilchen bewegt wird, nicht exakt zu sagen vermögen, wieviele weitere Teilchen die Verschiebung dieses Teilchens mehr oder weniger stark mitmachen. Außer der Masse, Kraft und Gestalt der Teilchen kommt demnach bei der Flüssigkeit noch der Verteilungszustand der Teilchen molekularer Größe als neue Bestimmungsgröße hinzu, und das Zusammenwirken dieser Einflüsse muß als das angesehen werden, was den Flüssigkeiten ihr besonderes Gepräge verleiht und das Flüssige als besondere Formart des Stoffs hervortreten läßt.

Sind somit in der Flüssigkeit Masse, Gestalt, Kraftwirkung und Ordnungszustand der Teilchen nebeneinander veränderlich, so müssen wir demnach die flüssige Formart als den formenreichsten Zustand des Stoffes ansehen, demgegenüber Gas und fester Körper nur als durch

[1]) s. K. L. Wolf u. M. Dunkel, Müller-Pouillets Lehrb. d. Physik, 11. Aufl. Bd. IV, 3, Kap. XI, § 6. Braunschweig 1933.

besonders einfache Bedingungen gekennzeichnete Grenzzustände des Stoffs erscheinen. Gemäß der im gasförmigen und festen Körper festgelegten molekularen Verteilung — im ersten Fall völlige Unordnung, im andern Fall strengste Ordnung — lassen sich diese Formarten in Bezug auf die Verteilung der Moleküle demnach jeweils nur auf eine einzige Weise verwirklichen, während dagegen für den flüssigen Zustand sich verschiedene Stufen der Verwirklichung ergeben: je nach Maßgabe der sich in weiten Grenzen ändernden Reichweite und Größe der Kräfte grenzt der Ordnungszustand der Flüssigkeit bald an die Unordnung im Gas (verflüssigtes Gas), bald an die Ordnung im festen Körper (flüssiger Kristall) und kann innerhalb dieser durch die Besonderheit des flüssigen Zustands gegebenen Grenzen noch alle denkbaren Zwischenstufen annehmen, die beispielsweise an ein und demselben Stoff schon durch Änderung der Temperatur verwirklicht werden können. Die Fülle von Möglichkeiten, die sich daraus ergibt, spiegelt sich in der Wirklichkeit in einer Fülle von Erscheinungen wider, die sich aber alle deuten lassen müssen als Funktionen von Kraftwirkung, Gestalt und Verteilung der Teilchen, wenn wir von der Masse — als primitivster Voraussetzung stofflichen Seins überhaupt — absehen. Im besonderen auch die gegenseitige Mischbarkeit von Flüssigkeiten muß von hier aus verständlich werden, wenn wir nur genügende Kenntnis von Art und Größe der Kräfte, von der Gestalt und von dem Verteilungszustand der Teilchen molekularer Größe besitzen. Solange uns diese Kenntnis aber fehlt, ist es nicht möglich, die Frage nach dem flüssigen Zustand eingehender zu behandeln.

Zu genaueren Aussagen gelangen wir hier nun durch die Heranziehung geeigneter Fragestellung an das Experiment. Über Art und Größe der zwischenmolekularen Kräfte, die in Richt-, Induktions- und Dispersionswirkungen unterschieden werden, können Wärmetönungen wie Verdampfungs- und Mischungswärmen Aufschluß geben; Ordnungszustand und Gestalt der Teilchen werden hauptsächlich durch Molekularpolarisations- und Dichtemessungen erfaßbar; auch schon aus energetischen Daten kann darauf geschlossen werden, da ja der Ordnungszustand der Moleküle energetisch mitbestimmt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden die Mischungswärmen von Flüssigkeitspaaren bestimmt; zur Deutung des Temperatureinflusses auf die Mischbarkeit wurden die Mischungswärmen auch in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt und in Fällen beschränkter Mischbarkeit durch die Festlegung der Löslichkeitskurve — der Mischungslücke — ergänzt. Anhand der Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchung wird dann ein Beitrag zur molekularen Theorie des flüssigen Zustandes gegeben.

II. Experimenteller Teil.

Bestimmung der Mischungswärmen.

Zu messen waren die beim Mischen zweier Flüssigkeiten (meist hohen Dampfdrucks) auftretenden Wärmemengen. Die Messung geschah isotherm kalorimetrisch (Unterwasser - Metallblockkalorimeter). Die Apparatur wurde aus dem früher von Pahlke [1]) in unserm Laboratorium verwandten Kalorimeter entwickelt, wobei höhere Ansprüche an die Meßgenauigkeit gestellt wurden; darüber hinaus wurde die Apparatur so gebaut, daß die Mischungswärmen bei verschiedenen Temperaturen (im Bereich von 20—60° C) gemessen werden konnten. Der Aufbau und die Arbeitsweise des verwendeten Kalorimeters sei in folgendem kurz beschrieben.

Mechanischer Aufbau. Die gesamte Apparatur ist im Querschnitt in Abb. 1*) (Maßstab 1:8) dargestellt. Das eigentliche von einem Messinggefäß (A) umschlossene Kalorimeter, dessen genauen Aufbau Abb. 2 (Maßstab 1 : 3) zeigt, befindet sich ganz unter Wasser in dem Thermostaten (B in Abb. 1) (50 Liter Inhalt). Ein zylindrisches Messinggefäß (A in Abb. 1) ist durch den Deckel (D in Abb. 2), einen Gummiring (C) und die Überfallmutter (B) wasserdicht verschlossen; in seinem Innern ruht auf den Hartgummispitzen (H) ein Aluminiumblock. Dieser enthält 20 Bohrlöcher (E) verschiedener Tiefe, in denen sich die thermovarianten Lötstellen von 20 hintereinander geschalteten Thermoelementen befinden, während die thermokonstanten Lötstellen in der Büchse (I) untergebracht sind. Am Boden des Aluminiumblocks befindet sich ein kleiner Heizkörper (R) (etwa 0.65 Watt). Die Zuleitungsdrähte zu den Thermoelementen und zum Heizkörper R werden, durch Gummischläuche gegen Feuchtigkeit geschützt, zur Vermeidung gegenseitiger Beeinflussung getrennt aus dem Messinggefäß (A) herausgeführt. Die Zuleitungsdrähte (a) der Thermoelemente füh-

[1]) H. Pahlke, Diss. Kiel 1935; K. L. Wolf, H. Pahlke, K. Wehage, Zs. f. physik. Chem. (B) 28, 1; (1933).

*) Für die Überlassung der Klischées zu den Abb. 1—5, 7, 9—16, 18, 19—21 sage ich der Academ. Verlagsges. meinen besten Dank.

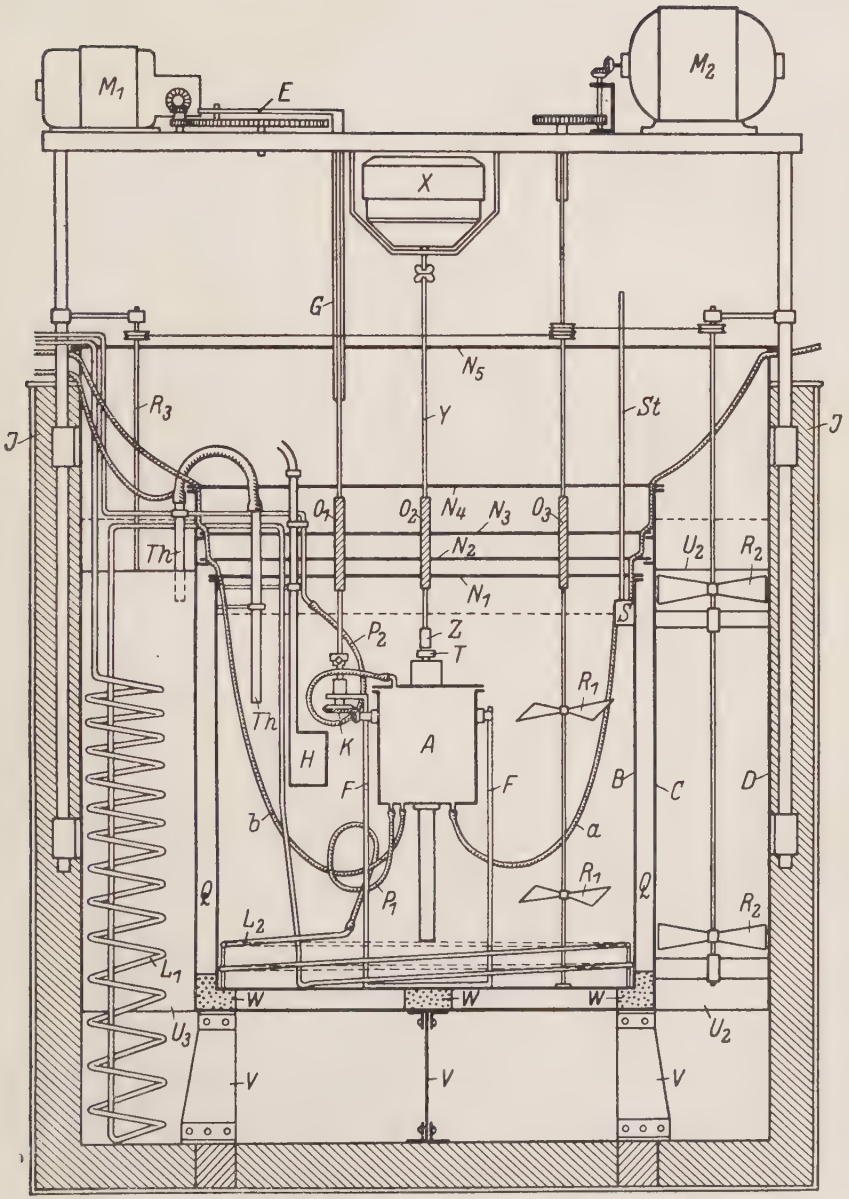
M1
E
M2
X
G
N5
R3
Y
St
J
J
O1
O2
N4
N3
O3
N2
U2
R2
Th
N1
S
P2
Z
T
R1
Th
H
K
A
F
F
B
C
D
b
a
R1
Q
P1
Q
R2
L2
L1
W
W
W
U3
U2
V
V
V

Abb. 1.

ren zu einem thermokraftfreien Schalter (S) (Abb. 1), der durch Drehen einer Kupferschraube, die an einer Hartgummistange (St) befestigt ist, betätigt werden kann. In den Aluminiumblock ist fest, jedoch herausnehmbar das Reaktionsgefäß eingepaßt (Abb. 2). Die Dichtung dieses Gefäßes besorgt eine 0,3—0,4 mm starke Zinnmembran (O), die durch einen Messingdeckel (M) und die Überfallmutter (N) fest an den Gefäßrand angepreßt wird. Diese Art der Dichtung bewährt sich auch bei Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck. Von den zu mischenden Stoffen befinden sich vor der Mischung der eine in der Glaskugel (G), der andere in dem freien Raum des Reaktionsgefäßes. Die Vermischung wird eingeleitet durch Zertrümmerung der Glaskugel (G): ein kurzer von einem Elektromagneten (X in Abb. 1) ausgeführter Schlag auf den Stempel (T in Abb. 2) überträgt sich über die Gummimembran (U) den Hartgummistempel (S), die biegame Zinnmembran (O) und den Einsatz (Q) auf die Glaskugel und zertrümmert diese. Eine Messingfeder (V) bewirkt eine feste Berührung zwischen (T) und (S). Der Zertrümmerungseinsatz (Q) besteht zum Zwecke der Zentrierung aus drei — in der Zeichnung nur zum Teil ersichtlichen — um eine Mittelachse symmetrisch angeordneten „Flügeln" und dient außer zur Zertrümmerung auch zum Festhalten der Glaskugel (G). Zur Verminderung des Leervolumens im Reaktionsgefäß können bei nur zum Teil gefülltem Gefäß auf (Q) Metallkörper (P) aufgeschraubt werden, die je nach Größe des Leervolumens in verschiedener Größe Verwendung finden. Alle diese Teile sowie die innere Wandung des Reaktionsgefäßes sind vergoldet.

Im Deckel und im Boden des Messinggefäßes (A) befinden sich (s. Abb. 2) zwei Metallringe (X_1) und X_2) mit vielen auf dem Innenrand angebrachten Düsen; sie dienen (s. später) zur Zu- und Ableitung eines gleichmäßigen, um den Aluminiumblock herumgeführten Luftstromes. Das Messinggefäß (A) ist aus seiner Ruhelage nach einer Seite um 120 Grad schwenkbar in den Lagern (F) aufgehängt, die in Schienen (Y) so geführt werden, daß ein Hochziehen des ganzen Gefäßes (A) über die Wasseroberfläche ermöglicht wird; in seiner Stellung über dem Wasserspiegel wird (A) durch eine Feder mit Bolzen (Z) festgehalten. Die Kippbewegung wird bewirkt durch den von einem Motor (M_1 in Abb. 1) angetriebenen Exzenter (E) und überträgt sich über die in ihrer Länge veränderliche quadratische Stange (G) und die Kegelräder (K) auf das Gefäß (A).

Der (A) umschließende Thermostat (B in Abb. 1) ist — durch Korkunterlagen (W) und einen Luftmantel (Q) isoliert — von einem

weiteren Thermostaten umgeben, der zwischen den Kupfermänteln (C) und (D), die ihrerseits durch Verstrebungen (V) miteinander verbunden sind, 200 Liter Wasser enthält. Gegen Verdunstung und Wärmestrahlung ist der innere Thermostat durch mehrere Deckel (N_1), (N_2),

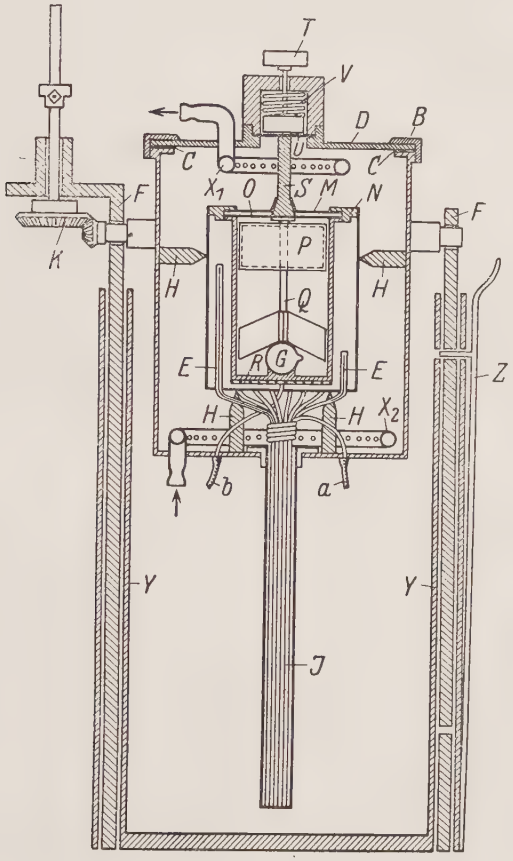

Abb. 2

(N_3), (N_4) geschützt, die zum Teil an (C) befestigt sind. (N_5) ist der Deckel für den äußeren Thermostaten. Zur Rührung beider Thermostaten dient der Motor (M_2), der die Rührer (R_1), (R_2) und (R_3) in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise antreibt. Die Rührer (R_2) und (R_3) befinden sich in Röhren (U_2) und (U_3), deren Schaufeln so gestellt sind, daß das Wasser die Röhren in entgegengesetzter Richtung durchströmt, wodurch eine kräftige Durchmischung erreicht wird. Die

Beheizung des äußeren Thermostaten, die in der Abbildung nicht zu erkennen ist, wird durch Heizkörper (150 Watt) besorgt, wobei durch einen Regulator in der üblichen Weise eine Temperaturkonstanz von wenigen hundertstel Grad gewährleistet wird. Zum Zwecke guter Wärmeisolierung ist der ganze Thermostat mit einer Holzverkleidung (I in Abb. 1) versehen und der entstehende Zwischenraum mit Kieselgur ausgefüllt. Zur Heizung des inneren Thermostaten dient der Heizkörper (H) (300 Watt), der jedoch nur solange in Betrieb gesetzt wird, bis sich die Temperatur an die des äußeren Thermostaten angeglichen hat. Die Messung der Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermostaten erfolgt durch ein System von 10 Thermoelementen, die sich in den Metallbüchsen (Th) befinden. Die Empfindlichkeit des zur Messung dieser Thermospannung nötigen Galvanometers ist so gewählt, daß eine Änderung der Temperatur von $^2/_{100}$ Grad noch festgestellt werden kann. Der Luftstrom, der den im Innern von A (in Abb. 1) befindlichen Aluminiumblock umströmt, wird zur Temperierung zuvor durch Kupferschlangen (L_1 und L_2 in Abb. 1) geleitet; eine bewegliche Verbindung von (L_2) mit den Metalldüsen wird durch die Gummischläuche (P_1) und (P_2) hergestellt.

Der vom Elektromagneten (X in Abb. 1) zur Zertrümmerung der Glaskugel (G) auszuführende Schlag wird über die abschraubbare Stange (Y) und den Stempel (Z) auf den Stempel (T) übertragen. Die Stange (Y) sowie alle aus dem inneren Thermostaten herausführenden Gestänge sind zur Verminderung der Wärmeableitung durch Hartgummizwischenstücke (O_1), (O_2) und (O_3) unterbrochen.

Temperaturmessung. Die zur Temperaturmessung benutzten 20 Thermoelemente bestehen aus 0,1 mm starken Kupfer- und 0,4 mm starken Konstantendrähten. Ihre Querschnitte sind zur Erzielung der günstigsten Bedingungen — möglichst geringer elektrischer Widerstand bei geringst möglicher Wärmeleitung — genau berechnet [2]). Die Lötstellenserie im Aluminiumblock sowie diejenige in der Buchse sind elektrisch gut isoliert, befinden sich aber in bestmöglichem Wärmeaustausch mit der Umgebung. Der Thermostrom wurde mit einem spannungsempfindlichen Galvanometer gemessen. Bei einem inneren Widerstand von 26.6 Ohm beträgt dessen maximale Stromempfindlichkeit $5{,}9 \times 10^{-9}$ Amp/mm bei 1 mm Skalenabstand. Die Ablesung des Galvanometerausschlags erfolgte mit Fernrohr und genau kreisförmig gekrümmter Skala und konnte bei einer Skalenlänge von 1200 Skalenteilen auf 0,1 Skalenteil genau geschätzt werden. Der hin-

[2]) H. Pahlke, loc. cit.

reichend konstante Nullpunkt des Galvanometers wurde bei jeder Messung kontrolliert. Der Galvanometerausschlag ging mit der Stromstärke nicht streng linear (die größte Abweichung bei vollem Ausschlag betrug 1%); er konnte jedoch an Hand einer Eichtabelle jeweils genau berichtigt werden. Die Verbindungsdrähte vom Galvanometer zu den Thermoelementen waren zur Vermeidung von Störungen in Gummischläuchen verlegt. Der Stromkreis kann durch einen thermokraftfreien Schalter (S in Abb. 1), der sich im inneren Termostaten befindet, unterbrochen werden. Die Kontakte am Galvanometer sind gegen Temperaturschwankungen durch einen Wattebausch geschützt. Die Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur wurde, obgleich, wie später gezeigt wird, ihre genaue Kenntnis nicht für die eigentliche Messung erforderlich ist, zur Prüfung der Thermoelemente ermittelt. Zur Festlegung bestimmter Temperaturen dienten dabei verschiedene Schmelz- und Umwandlungspunkte; die Messung der Spannung erfolgte in bekannter Weise durch Kompensation und wurde auf 0.01 mV genau bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Art der Temperaturbäder	Temperaturdifferenz	Spannungsdifferenz (m V)
1 a	Schmelz. Eis gegen Umwandlung $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightarrow Na_2SO_4$	32.38°	23.32
b	desgl.		23.34
2 a	Schmelz. Eis gegen Umwandlung $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3$	48.09°	35.18
b	desgl.		35.17
3 c	Schmelz. Eis gegen Umwandlung $Mn\,Cl_2 \cdot 4\,H_2O \rightarrow Mn\,Cl_2 , 2\,H_2O$	58.09°	42.83
4 a	Schmelz. Eis gegen schmelzendes Naphthalin	80.03°	60.71
5 a	Umwandlung $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightarrow Na_2SO_4$ gegen Umwandl. $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3$	15.71°	11.86
b	aus Versuch 1 und 2 berechnet		11.85

Wie sich aus diesen Messungen berechnen läßt, beträgt die Änderung der Temperaturabhängigkeit der Thermospannung über einen Temperaturbereich von 0,4° — der größten Temperaturänderung, die

im Kalorimeter wegen begrenzter Skalenlänge beobachtet werden kann — nur 0.05%; die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung kann also für alle Messungen als konstant betrachtet werden.

Die Verwendung von Thermoelementen zur Temperaturmessung bei der isothermen Kalorimetrie setzt voraus, daß die eine Serie von Lötstellen auf hinreichend konstanter Temperatur gehalten werden kann. Um dies zu erreichen, wurde die beschriebene Anordnung der Thermostaten getroffen. Die gute Temperaturkonstanz des äußeren, die große Wärmekapazität des inneren Thermostaten, dessen Verschluß durch mehrere Verdunstung und Wärmeausstrahlung verhindernde Deckel und die geringe Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermostaten gaben die Gewähr für die genügende Konstanz der thermokonstanten Lötstellen. Bei einem Verhältnis der Wärmekapazitäten des Aluminiumblocks und des inneren Thermostaten von 1 : 500 stehen demnach unter der ungünstigen Annahme einer gleich großen Temperaturgifferenz zwischen Aluminiumblock und innerem Thermostaten einerseits und den beiden andern Thermostaten andererseits, die Temperaturänderungen beider ebenfalls im Verhältnis 1 : 500, d. h. der Gang des Thermostaten beträgt nur $2‰$ von dem des Aluminiumblocks und liegt demnach innerhalb der Meßfehler.

Meßverfahren und Eichung. Die Berechnung einer Wärmemenge Q aus einer gemessenen Temperaturdifferenz ΔT erfolgt nach der Beziehung $Q = W \cdot \Delta T$, wobei W die Wärmekapazität des Kalorimeters darstellt. Für eine absolute Bestimmung von Q muß daher W und ΔT ermittelt werden.

Die Wärmekapazität W setzt sich bei dem verwendeten Kalorimeter aus der des Aluminiumblocks mit Thermoelementen, des Reaktionsgefäßes und den in letzterem befindlichen Substanzenmengen zusammen, die von Versuch zu Versuch verschieden sind. Die gesamte Wärmekapazität ist demnach nicht für alle Messungen konstant, kann also nicht durch einmalige Eichung ermittelt werden, es sei denn, daß man die durch die wechselnden Substanzmengen verursachte Änderung rechnerisch erfaßt, wozu aber die genaue Kenntnis der spezifischen Wärme der Gemische erforderlich wäre.

Bei der Bestimmung von ΔT ist zu beachten, daß das Galvanometer nur Änderungen des Thermostromes anzeigt. Zur Umrechnung der Galvanometerausschläge (Skalenteile) auf Temperaturgrade ist also die genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Thermospannung und die Kenntnis des Widerstandes der gesamten Strombahn notwendig. Da es aber schwierig und unbequem ist, Thermo-

elemente hinreichend genau zu eichen, und da der Widerstand des Galvanometers und der Zuleitungen leicht durch Temperaturschwankungen unkontrollierbaren Veränderungen ausgesetzt ist, mußte zur Erlangung genauer Meßergebnisse anders verfahren werden: Die genannten Schwierigkeiten ließen sich leicht umgehen, indem bei jedem Versuch der Galvanometerausschlag unmittelbar in Kalorien geeicht wurde, ein vielleicht etwas umständliches Verfahren, das aber völlig frei macht von der Kenntnis der spec. Wärmen der Gemische und der zur Umrechnung der Galvanometerausschläge auf absolute Temperaturgrade notwendigen Zahlengrößen. Da alle zu bestimmenden Wärmetönungen nur negativ waren, konnte diese Eichung durch Zufuhr elektrischer Energie über den Heizwiderstand (R) unmittelbar nach jeder Messung in einfachster Weise erfolgen [3]), ohne daß an dem Temperaturgleichgewicht des Kalorimeters etwas geändert wurde. Die Wärmeenergie, die in dem kleinen Widerstand (R) (etwa 90 Ohm) bei Stromdurchgang entwickelt wurde, war aus der Spannung, die jeweils am Widerstand lag, der Zeitdauer des Stromschlusses [4]) und der Größe des Widerstandes leicht auf 0,01% genau zu bestimmen, wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden [5]).

Ausführung der Messungen. Im einzelnen gestalten sich die Messungen nach diesem Verfahren in folgender Weise. Die eine Substanz wird in eine im Vakuumexsiccator getrocknete Glaskugel eingeschmolzen, die andere ins Reaktionsgefäß eingewogen. Das fest verschlossene, beide Substanzen enthaltende Reaktionsgefäß wird in dem äußeren Thermostaten auf die Meßtemperatur gebracht und erst dann in den Aluminiumblock eingesetzt. Das darauf verschlossene Messinggefäß (A) wird nunmehr unter Wasser gebracht, alle Deckel auf die Thermostaten werden aufgelegt, die Temperatur des inneren Thermostaten wird an die des äußeren durch elektrische Heizung angeglichen und die Temperatur des Aluminiumblocks je nach Größe der zu erwartenden Wärmetönung 0,1—0,2 Grad über die des inneren Thermostaten erhöht. Unter dauerndem Durchleiten eines gleichmäßigen Luftstromes (etwa 1000 cm^3 pro Minute) und unter stetigem Kippen

---

[3]) Ein zur Messung negativer Wärmemengen bestimmtes Kalorimeter soll zwar, damit es bei Versuch und Eichung unter gleichen Bedingungen arbeitet, auch mit negativen Wärmemengen geeicht werden, doch scheitert die Durchführung dieser Vorschrift meist daran, daß genau dosierbare (negative) Wärmemengen dem Kalorimeter (bei der Eichung) nur schwer entzogen werden können.

[4]) Die verwendete 1/100 sec. Stoppuhr konnte beim Schließen und Öffnen des Stromkreises automatisch betätigt werden.

[5]) W. A. Roth, Thermochemie, Samml. Göschen, Bd. 1057.

wird die ganze Apparatur zur Einstellung der Temperaturgleichgewichte 45 Minuten sich selbst überlassen und dann nach Aufnahme der Vorperiode die Zertrümmerung der Glaskugel herbeigeführt: die Kippvorrichtung wird im Augenblick der senkrechten Stellung von (A) ausgeschaltet, der Magnet kurz betätigt und die Kippvorrichtung wieder in Betrieb gesetzt. Dieser Vorgang erfordert nur wenige Sekunden und ändert, da Abnahme von Deckeln und dgl. nicht geschieht, an dem Temperaturgleichgewicht nicht das geringste. Nach der sich anschließenden Aufnahme der Haupt- und Nachperiode erfolgt dann die Eichmessung in der schon angegebenen Weise.

Korrektion des Wärmeaustausches. Jedes Kalorimeter befindet sich, auch wenn es noch so gut isoliert ist, stets im Wärmeaustausch mit der Umgebung; demgemäß bedürfen alle durch Wärme liefernde oder verbrauchende Vorgänge hervorgerufenen Temperaturänderungen einer Korrektur für den Wärmeaustausch. Zur Berechnung dieser Korrektur ist eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen; das genaueste ist das von Roth[6]) angegebene Verfahren, nach welchem in dieser Arbeit alle Korrekturen für den Wärmeausgleich ermittelt wurden. Dieses Verfahren beruht auf der Anwendung des Newton'schen Abkühlungsgesetzes $G = k(T - T_\infty)$. In dieser Beziehung bedeutet G den Gang, d. h. die Temperaturänderung pro Zeitintervall, k die Abkühlungskonstante, T die jeweilige Temperatur und T_∞ die Konvergenztemperatur, d. h. die Temperatur, der das Kalorimeter, wenn es sich selbst überlassen bleibt, zustrebt. Die Anwendbarkeit dieses Gesetzes und somit auch des Roth'schen Verfahrens für die Berechnung des Wärmeausgleichs läßt sich in einfachster Weise an der Konstanz von k prüfen. Da T_∞ schwer zu bestimmen ist, wird k für diesen Fall aus der Beziehung $k = G_1 - G_2 / Tm_1 - Tm_2$ ermittelt, in welcher G_1 und G_2 zwei durch den Wärmeausgleich allein bedingte Temperaturgänge bedeuten und Tm_1 und Tm_2 die dazu gehörigen mittleren Temperaturen darstellen. In diesem Zusammenhang wird k auch als spezifische Gangänderung bezeichnet, da sie angibt, um wieviel sich die Temperatur des Kalorimeters in der bei der Bestimmung der Gänge G_1 und G_2 festgelegten Zeiteinheit ändert, wenn die Temperaturdifferenz gegen die Umgebung 1^0 beträgt. Eine konstante und zahlenmäßig kleine Gangänderung ist somit das Kennzeichen eines guten Kalorimeters.

Auch das hier verwendete Kalorimeter wurde auf diese Weise ge-

[6]) Roth, W. A., loc. cit.

prüft und dauernd überwacht. Bei den ersten Versuchen war die Konstanz von k nicht ausreichend. Erst nachdem ein thermokonstanter Luftstrom [7]) um den Aluminiumblock geleitet wurde, wurde eine Konstanz von 1—2% erreicht, die zur Bestimmung der Korrektur genügt [8]). Der Luftstrom, der wie gesagt thermokonstant sein muß, wurde in der oben geschilderten Weise temperiert [s. (L_1) und (L_2) in Abb. 1], ein Verfahren, das sich auch bei höheren Temperaturen bewährte.

Da es niemals möglich ist, den Luftstrom bei jedem Versuch auf die genau gleiche Stärke zu bringen und da weiter die Wärmekapazität stets verschieden ist, dürfen die von der Stärke des Luftstroms und der Größe der Wärmekapazität abhängigen Gangänderungen nicht ohne weiteres von Versuch zu Versuch verglichen werden. Für einen unmittelbaren Vergleich sind vielmehr nur die unter gleichen Bedingungen ermittelten Gangänderungen von einem Versuch und der darauffolgenden Eichmessung heranzuziehen. In den später folgenden Tabellen sind für eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen beide Gangänderungen angegeben, um ihre Konstanz zu zeigen. Diese beziehen sich alle auf Ableseintervalle von je 15 Sekunden.

Tabelle 2.

Nr.	1. Abstrich			2. Abstrich		
	Intervalle der Hauptperiode	spezifische Gangänderung	Wärmekapazität	Intervalle der Hauptperiode	spezifische Gangänderung	Wärmekapazität
		0,00			0.00	
1	20	587	101.8	30	577	101.9
2	21	565	101.8	31	557	101.9
3	23	545	102.0	33	539	102.1
4	22	567	101.6	32	554	101.7
5	22	576	102.1	32	566	102.1
6	21	531	102.0	32	528	102.0
7	24	541	102.1	34	537	102.1
		Mittelwert:	101,9 ± 0,3		Mittelwert:	102,0 ± 0,2

[7]) O. Schwartz u. A. Büchner bei W. A. Roth u. O. Schwartz, Zs. f. phys. Chem. 134, 465; 1928; Ber. chem. Ges. 61, 1545; 1928.

[8]) Zwar wurde durch diese Maßnahme die Größe der Gangänderung auf das Doppelte erhöht, aber ihre Konstanz um das Zehnfache verbessert, sodaß eine wesentliche Steigerung der Genauigkeit der Ausgleichsrechnung erzielt wurde.

Weiterhin muß gefordert werden, daß die Gangänderung und somit auch die korrigierte Wärmetönung unabhängig sind von der Länge der Hauptperiode. Für das Endresultat muß es also gänzlich gleichgültig sein, an welcher Stelle man nach Erreichen eines konstanten Ganges „abstreicht". Die gute Konstanz der Ergebnisse nach dem ersten und zweiten Abstrich zeigt eine Reihe von Eichversuchen (Tab. 2).

Sonstige Korrekturen. An den im Kalorimeter beobachteten Wärmemengen sind einige weitere Korrekturen anzubringen.

Zunächst ist der kleine bei der Zertrümmerung der Glaskugel auftretende positive Wärmeeffekt in Abzug zu bringen. Da durch den Magneten bei allen Versuchen ein Schlag angenähert gleicher Stärke ausgeführt wird, so läßt sich die durch den Schlag in Freiheit gesetzte Wärmemenge leicht durch entsprechende Leermessungen bestimmen; sie beträgt nur 0,02 cal entsprechend einem Galvanometerausschlag von 0,5—0,6 Skalenteilen, d. h. 0,0002 Grad C.

Eine weitere Korrektur ist für die beim Mischvorgang auftretenden Dampfdruckänderungen, bzw. den damit verbundenen Wärmeverbrauch, bzw. -gewinn in Rechnung zu setzen. Da das Dampfvolumen in der oben geschilderten Weise durch verschieden große Hohlkörper (P in Abb. 2) soweit wie möglich verringert wird, können diese Korrekturen meistens recht klein gehalten werden. Die zur Berechnung dieser Korrekturen nötigen Partialdampfdrucke wurden aus den Gesamtdampfdruckkurven [9]) ermittelt, indem diese nach Fällen, in denen die Partialdampfdrucke bekannt sind, analog zerlegt wurden. Da sie nur zur Berechnung einer kleinen Korrekturgröße gebraucht wurden, ist diese Art der Zerlegung hinreichend. Nur bei einigen Versuchen fiel die Korrektur so groß aus, daß eine genauere Kenntnis der Partialdrucke in diesen wenigen Fällen wünschenswert gewesen wäre.

Meßgenauigkeit. Die Abschätzung der mit der beschriebenen Apparatur erreichbaren Meßgenauigkeit erfolgt am übersichtlichsten anhand der Tabelle 3, in welcher der durch die verschiedenen Meßgrößen verursachte maximale und absolute Fehler angeführt ist. Wie zu erkennen ist, läßt sich mit dem Kalorimeter eine absolute Genauigkeit von $\pm 0{,}3\%$ erreichen. Jedoch kommt noch die durch die Dampfdruckkorrektur bedingte Unsicherheit hinzu, die maximal etwa 0,2%, meistens aber nur $\pm 0{,}05\%$ beträgt, so daß die Messungen im Durch-

[9]) Diese erforderlichen Dampfdrucke wurden im Rahmen einer andern Arbeit unseres Instituts bestimmt (s. E. Steurer, demnächst erscheinende Würzburger Dissertation).

schnitt mit einem maximalen Fehler von ±0,35% behaftet sein können; der sich aus diesem maximalen Fehler berechnende mittlere Fehler beträgt nur 0,1%. Bei kleinen Konzentrationen, etwa vom Molenbruch 0,005 abwärts, wird die Fehlergrenze durch hinzukommende Wägefehler erhöht (die außerhalb der zu untersuchenden Meßgenauigkeit des Kalorimeters liegen). Der maximale Fehler beträgt dann bis zu ±0,8%.

Tabelle 3.

Fehlerquellen	Fehlergröße
Kalorimeter-Fehler:	
Gangänderung und Temperaturkorrektion	0,1 %
Galvanometer-Fehler:	
Nullpunktkonstanz	0,05 %
Alinearität des Ausschlages	0,01 %
Ablesegenauigkeit auf der Skala	0,1 %
Fehler in der Bestimmung der elektrischen Eichenergie:	
⟨Spannung⟩²	0,02 %
Widerstand	0,01 %
Zeit	0,01 %
maximaler Fehler:	0,3 %

Bestimmung der Mischbarkeit.

Werden verschiedene Flüssigkeiten paarweise in wechselndem Mengenverhältnis zusammengeschüttet, so findet nicht bei allen Flüssigkeitspaaren in jedem Mengenverhältnis eine Vereinigung zu einer makroskopisch homogenen Mischung statt, sondern oft sind zwei Flüssigkeiten nur in beschränktem Maße miteinander mischbar; sie bilden, wie man sich auszudrücken pflegt, miteinander eine Mischungslücke. In einem solchen Fall begrenzter Mischbarkeit, wie er zum Beispiel beim Flüssigkeitspaar Methanol-Cyclohexan besteht, sind demnach bei bestimmten Mengenverhältnissen zwei getrennte Flüssigkeitsschichten nebeneinander beständig und miteinander im Gleichgewicht: die eine beispielsweise das Cyclohexan im Überschuß enthaltende Schicht (Cyclohexan-Schicht) ist gesättigt an Methanol, während die

andere Methanol im Überschuß und darin bis zur Sättigung gelöstes Cyclohexan enthält (Methanol-Schicht). Durch diese beiden bei gegebener Temperatur einander zugeordneten Sättigungskonzentrationen wird somit der Bereich beschränkter Mischbarkeit begrenzt. In der Regel wird dieser Bereich mit steigender Temperatur enger, wenn es auch Fälle gibt, in denen die Mischbarkeit mit sinkender Temperatur zunimmt; die Temperatur, bei welcher die Mischungslücke bei steigender Temperatur gerade verschwindet, wird als obere kritische Lösungstemperatur bezeichnet. Noch mehrere Zehntel Grade oberhalb [10]) der kritischen Lösungstemperatur macht sich (bei der schon vorhandenen völligen makroskopischen Durchmischung) die Nähe der Mischungslücke in einer starken Opaleszenz der Mischung bemerkbar.

Im Rahmen einer Arbeit, die wie die vorliegende sich mit der Deutung der Mischbarkeitsverhältnisse von Flüssigkeiten beschäftigt, ist es erforderlich, zunächst ganz allgemein die Mischbarkeit einer großen Anzahl von Flüssigkeitspaaren in einem möglichst großen Temperaturgebiet zu untersuchen und weiterhin in Fällen begrenzter Mischbarkeit die Mischungslücke und die kritische Lösungstemperatur genau zu ermitteln.

Da es bei der qualitativen Untersuchung der Mischbarkeitsverhältnisse nur festzustellen galt, ob das betreffende Flüssigkeitspaar in einem bestimmten Temperaturbereich völlig oder nur begrenzt mischbar ist, gestalteten sich diese Untersuchungen in einfachster Weise wie folgt: von den beiden sorgfältig gereinigten [11]) Flüssigkeiten wurden drei über den Konzentrationsbereich gleichmäßig verteilte Mischungsverhältnisse hergestellt und diese in kleine Glasröhren (5 ccm Inhalt) eingeschmolzen. War der Inhalt der Röhrchen bei Zimmertemperatur noch völlig gemischt, so wurden die Röhrchen zunächst in einem Kältebad aus Kohlensäureschnee und Aether langsam auf —78° C gebracht und im Fall dann noch vorhandener völliger Durchmischung in flüssiger Luft weiter unter ständiger Beobachtung des Mischungszustandes bis auf —100° C abgekühlt.

Zur genauen Festlegung der Mischungslücke derjenigen Flüssigkeitspaare, die sich bei dieser Prüfung als begrenzt mischbar erwiesen, sind zwei Möglichkeiten vorhanden; jenachdem ob die Temperatur der beiden in Berührung stehenden Flüssigkeiten oder ihr Mengenverhältnis vorgegeben wird, läuft die Bestimmung ihrer gegenseitigen

[10]) oberhalb, wenn die Mischbarkeit mit steigender Temperatur zunimmt.
[11]) Über die Reinigung und die Reinheitsprüfungen der Stoffe handelt der nächste Abschnitt genau.

Löslichkeit entweder auf eine analytische Ermittlung der Sättigungskonzentrationen in den beiden Flüssigkeitsschichten hinaus (analytisches Verfahren) oder sie besteht in der Feststellung der zur völligen Durchmischung des bekannten Mischungsverhältnisses gerade hinreichenden Temperatur (synthetisches Verfahren). Dies letztere Verfahren wurde bei den quantitativen Löslichkeitsbestimmungen angewendet und in folgender Weise ausgeführt:

Die Herstellung der bestimmten Mischungsverhältnisse geschah durch nacheinander erfolgendes Einwägen der beiden Flüssigkeiten in kleine Glasröhren (5 ccm Inhalt). Da kleine Mengen fremder Stoffe, besonders Spuren von Feuchtigkeit die Mischbarkeit stark beeinflussen, ist außer einem hohen Reinheitsgrad der Flüssigkeiten auch ein sorgfältiges Arbeiten besonders beim Einfüllen der Flüssigkeiten in die Röhrchen unerläßlich. Die gründlichst gesäuberten Glasröhren wurden daher bis zum Gebrauch zur Trocknung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Das Einfüllen der Flüssigkeiten in die Glasröhren mußte zum Abschluß von der Luftfeuchtigkeit unter Verwendung von Pipetten im Exsiccator über Calziumchlorid erfolgen. Bei der Wägung der Röhrchen mit der zuerst eingefüllten Flüssigkeit wurden die Röhrchen mit einem Korkstopfen verschlossen; nach dem Einfüllen der zweiten Flüssigkeit wurden sie sofort abgeschmolzen und mit dem Abschmelzungsmaterial zur Wägung gebracht.

Auf diese Weise wurde für jedes begrenzt mischbare Flüssigkeitspaar eine Reihe von Glasröhrchen mit verschiedenen je nach Bedarf über den ganzen Konzentrationsbereich verteilten Mengenverhältnissen hergestellt und darauf bei jedem Röhrchen die zur völligen Durchmischung seines Inhaltes gerade hinreichende Temperatur bestimmt. Für den Fall, daß die kritische Lösungstemperatur des betreffenden Flüssigkeitspaares oberhalb der Zimmertemperatur lag, wurde der Inhalt des Röhrchens durch entsprechende Temperaturerhöhung in einem Wasserbad (in Form eines Becherglases von 750 ccm Inhalt) wenige zehntel Grad über die erforderliche Mischungstemperatur erhitzt und so zur völligen Durchmischung gebracht; durch kurzes Herausziehen des Röhrchens aus dem Bad bis zum Beginn einer an der Trübung der Flüssigkeit erkennbaren Entmischung und darauffolgendes erneutes Eintauchen in das sich langsam abkühlende Bad, dessen Temperatur (mit einem in zehntel Grade geteilten Thermometer) dauernd verfolgt wurde, wurde diejenige Temperatur ermittelt, bei welcher die durch Entmischung erzeugte schwache Trübung beim Eintauchen in das Bad unter kräftigem Schütteln des Röhrchens gerade eben nicht mehr ver-

schwindet. Diese Temperaturbestimmung wurde bei jedem Röhrchen mehrere Male wiederholt und ließ sich auf $\pm 0{,}05^0$ C genau ausführen.

Die Bestimmung der Mischungslücken bei tiefen Temperaturen erfolgte in gleicher Weise. Als Temperaturbad diente ein Dewargefäß mit Aethanol als Badflüssigkeit, welche durch Zugeben flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Da es sich bei diesen Bestimmungen nur um allgemein orientierende Versuche handelte, wurden die Temperaturen nur auf jeweils $\pm 0{,}2^0$ C ermittelt.

Reinigung der Substanzen.

Der Reinheit der Stoffe kommt eine große Bedeutung zu, da durch Stoffe geringeren Reinheitsgrades die Meßergebnisse in unkrontrollierbarer Weise verfälscht werden können; insbesonders Spuren von Wasser können falsche Ergebnisse der Mischungswärmen und der Mischbarkeitsbestimmungen bedingen. Es wurde daher auf eine der sonstigen Meßgenauigkeit entsprechende Reinheit der verwendeten Stoffe großer Wert gelegt [12]).

Die zur Reinigung der Stoffe angewandten Arbeitsweisen werden im folgenden beschrieben:

Alkohole. Methanol und Aethanol waren hauptsächlich von Wasser zu befreien. Hierzu eignete sich ausgezeichnet das von Walden [13]) empfohlene (auch durch optische Untersuchungen, wie U—V.-Absorption erprobte) Aluminiumamalgam-Verfahren. Nach dem Abdestillieren vom Amalgam wurden die Alkohole nochmals von Sulfanilsäure abdestilliert. Auf Wasserfreiheit wurden sie dann nach dem von Fischer [14]) angegebenen Titrationsverfahren geprüft. Die genaue Ermittlung der Dichte [15]) gestattete eine weitere Prüfung auf Reinheit.

Aceton, das schon über die Bisulfitverbindung gereinigt bezogen wurde, wurde zur Trocknung von Calziumchlorid abdestilliert.

---

[12]) Es wurden die reinsten im Handel erhältlichen Stoffe verwendet, die kurz vor Gebrauch noch einer besonderen im Text beschriebenen Reinigung unterzogen wurden.

[13]) P. Walden, Zs. physikal. Chem. 114, 281 (1925).

[14]) K. Fischer, Zs. angew. Chemie 48, 394 (1935).

[15]) vgl. H. Harms. Diss. Würzburg 1937.

Dipollose Stoffe. Benzol („zur Molekulargewichts-Bestimmung") wurde durch Fraktionieren von Natrium von letzten Spuren von Wasser befreit. Cyclohexan wurde nach dem von Wolf und Herold[16]) für Hexan angegebenen Verfahren gereinigt[17]). Schwefelkohlenstoff wurde durch Abdestillieren von Ceresin[18]) von anhaftenden Verunreinigungen befreit und zur Trocknung von Calziumchlorid abdestilliert. Tetrachlorkohlenstoff wurde durch Fraktionieren von Calziumchlorid getrocknet. Das verwendete n-Hexan wurde aus n-Propylbromid synthetisch hergestellt nach einer Vorschrift von Failletin[19]). Das Präparat war nur schwer von anhaftendem Ausgangsstoff zu befreien; erst durch mehrfaches Behandeln mit 7%igem Oleum und mehrfaches Fraktionieren von Natrium wurde ein reines Präparat erhalten.

---

[16]) K. L. Wolf und W. Herold, Zs. physik. Chemie (B) 12, 165 (1931).

[17]) Das Cyclohexan enthielt nach Ausweis der angestellten optischen Absorptionsmessungen etwa 0,3% Benzol.
Näheres s. H. Harms, Diss. Würzburg 1937.

[18]) E. C. Me Kelvy u. D. H. Simpson, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 105 (1922).

[19]) M. Failletin, Bull. Soc. chim. Paris (1924) Serie 4; Tome 35, p. 160.

III. Meßergebnisse.

Mischungswärmen.

Mit dem beschriebenen Kalorimeter wurden die Mischungswärmen von völlig mischbaren und von begrenzt mischbaren Flüssigkeitspaaren im ganzen Konzentrationsbereich und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Von den im Bereich der Meßtemperatur völlig mischbaren Flüssigkeitspaaren wurden untersucht: Aethanol-Cyclohexan, Aethanol-Benzol und Benzol-Cyclohexan bei 20° und 40° C, Aethanol-Schwefelkohlenstoff, Methanol-Schwefelkohlenstoff, Aethanol-Tetrachlorkohlenstoff, Aethanol-Methanol [1]), Aceton-Cyclohexan und Aceton-Benzol [2]) bei 20° C. Bei den bei Zimmertemperatur eine Mischungslücke zeigenden Paaren Methanol-Cyclohexan (obere kritische Lösungstemperatur = 45,7° C) und Methanol-n-Hexan (obere kritische Lösungstemperatur = 34,0° C) wurde die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen noch eingehender untersucht, indem Methanol-Cyclohexan bei den Temperaturen 20, 30, 40 und 45,8° C [3]) und Methanol-n-Hexan bei 20, 30 und 34° C gemessen wurde, d. h. so, daß jeweils eine Meßreihe gerade noch im Bereich vollständiger Mischbarkeit lag.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 4—21 zusammengestellt. In der ersten Reihe des Tabellenkopfes sind jeweils das betreffende Flüssigkeitspaar und die Meßtemperatur angegeben; den beiden Stoffen des betreffenden Flüssigkeitspaares sind weiter die Buchstaben (A) und (B) zugeordnet, die als Indizes bei den in der

---

[1]) Bei diesem Stoffpaar sind die durch die Dampfdruckkorrektur bedingten Fehler wegen der Kleinheit der Mischungswärmen unverhältnismäßig groß. Die Genauigkeit dieser Mischungswärmen ist dementsprechend geringer.

[2]) Bei Aceton-Benzol wurde nur e i n e Konzentration (im Bereich geringer Acetonkonzentration) untersucht.

[3]) Die bei 45,8° C ausgeführten Messungen sind im Bereich mittlerer Konzentration mit etwas größeren, die übliche Fehlergrenze übersteigenden Fehlern behaftet, da die Meßtemperatur nur $^1/_{10}$° von der krit. Lösungstemperatur entfernt ist und dadurch die Möglichkeit besteht, daß infolge der beim Mischen eintretenden Abkühlung noch der Bereich der Mischungslücke berührt wurde.

zweiten Rehie des Tabellenkopfes stehenden Meßgrößen auftreten, soweit sich diese in ihren Angaben auf einen der beiden Stoffe beziehen. Die genauen Konzentrationsangaben erfolgen stets im Molenbruch c_A; sie sind also auf den mit (A) bezeichneten Stoff bezogen [4]).

Die auf ein Mol des Stoffes (A) oder (B) bezogenen (mit allen Korrekturen versehenen) Mischungswärmen wurden als $Q_{M(A)}$ bzw. $Q_{M(B)}$ und bei Bezug auf 1 Mol der Mischung als $Q_{M(AB)}$ bezeichnet; ferner sind die direkt im Kalorimeter beobachteten Wärmemengen unter q_{beob} und dieselben, aber mit der Dampfdruckkorrektur versehenen Wärmemengen unter q_{korr} angeführt, so daß die Größe der Verdampfungskorrektur (s. Abschn. II) sich aus der Differenz beider Wärmemengen ergibt. Die zur Beurteilung der Güte der kalorimetrischen Messungen notwendige Kenntnis der spezifischen Gangänderungen des Versuchs (k_1) und der darauffolgenden Eichung (k_2) sind, um eine Anschauung über ihre Größenordnung und ihre Konstanz bei den verschiedenen Meßtemperaturen zu vermitteln, zusammen mit der in Klammern beigefügten zugehörigen Anzahl der Intervalle der Hauptperiode beispielhaft in den Tab. 4—7 (beide letzten Spalten) angegeben. Neben dieser tabellarischen Zusammenstellung geben die Abb. 3—8, 10, 13—16, 19 und 20, in denen die Mischungswärmen als Funktion der Konzentration (meist des Molenbruchs) graphisch dargestellt sind, ein anschauliches Bild der Meßergebnisse. Die Mischungswärmen (Q_M) beziehen sich in diesen Darstellungen, wenn nichts anderes vermerkt ist, auf ein Mol des in den Unterschriften zu den Abbildungen zuerst genannten Stoffes. Wo die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen im Bereich kleinen Molenbruchs gut übersehen werden soll, ist für die Konzentrationsordinate der logarithmische Maßstab verwendet.

Wie die Tabellen und besonders deutlich die Abbildungen erkennen lassen, sind die Mischungswärmen im allgemeinen stark abhängig von der Konzentration; sie nehmen ihrem Absolutbetrage nach bei allen Stoffpaaren in Richtung abnehmenden Molenbruchs zu, streben bei kleinen Werten des Molenbruchs aber konstante Grenzwerte ($_0Q_M$) an. Diese Grenzwerte lassen sich mit verhältnismäßig großer Sicherheit graphisch extrapolieren und unterscheiden sich von den letzten Meßpunkten meistens um wenige Prozente [5]). Diese extrapolierten

[4]) Die Konzentrationen sind in der der Einwaage entsprechenden Genauigkeit angegeben. Wo neben dem Molenbruch auch die Konzentrationen in Mol/Liter angegeben sind, sind diese letzteren Konzentrationsangaben z. T. nur auf 0,5% genau geschrieben.

[5]) Extrapolation ist nur möglich, wenn bis zu sehr kleinen Konzentrationen gemessen wurde. Es wird in der Literatur oft viel zu weit auf c = o extrapoliert.

Werte sind mit den von Fall zu Fall etwas verschiedenen Fehlergrenzen in den Tab. 29 und 30 zusammengestellt.

Je nach der nach Art der Stoffpaare im einzelnen verschiedenen Konzentrationsabhängigkeit und Größe der Mischungswärmen lassen sich die Stoffpaare zunächst ohne Rücksicht auf feinere Unterschiede zu verschiedenen Gruppen zusammenfassen:

Die kleinsten Mischungswärmen werden beim Mischen von Methanol mit Aethanol beobachtet; sie betragen pro Mol Methanol oder Aethanol höchstens 10 cal; ihre genaue Konzentrationsabhängigkeit besonders im Gebiet großer Verdünnung ist bei diesen kleinen Wärmemengen, besonders da hier auch die Dampfdruckkorrektur ins Gewicht fällt, nur schwer zu ermitteln.

Fast über den ganzen Konzentrationsbereich bis zum Erreichen des Grenzwerts ${}_0Q_M$ angenähert linear gehen die Mischungswärmen von Stoffpaaren wie Benzol-Cyclohexan, Cyclohexan-Benzol, Hexan-Benzol, Hexan-Cyclohexan. Die ${}_0Q_M$-Werte betragen hier etwa 100—1000 cal und sind praktisch etwa beim Molenbruch 0,01 erreicht. Der Größe der ${}_0Q_M$-Werte nach gehören auch Stoffpaare [6]) wie Cyclohexan-Methanol, Cyclohexan-Aethanol, Benzol-Aethanol in diese Gruppe, jedoch ist die Konzentrationsabhängigkeit nicht in allen Fällen so streng linear wie etwa bei Cyclohexan-Benzol.

Durch einen größeren ${}_0Q_M$-Wert zeichnet sich das Stoffpaar Aceton-Cyclohexan aus (etwa 2500 cal). Dieses Stoffpaar leitet gewissermaßen über zur nächsten Gruppe, die durch besonders große ${}_0Q_M$-Werte gekennzeichnet sind. Auch die Konzentrationsabhängigkeit ist in dieser folgenden Gruppe besonders charakteristisch; nach einem anfänglich fast linearen Anstieg nehmen die Mischungswärmen etwa vom Molenbruch 0,1 abwärts stark zu und erreichen, wie aus der logarithmischen Darstellung am besten zu erkennen ist, erst beim Molenbruch 0,01—0,001 den Grenzwert, der hier etwa 3600—6000 cal beträgt; zu dieser Gruppe gehören Stoffpaare wie Methanol-Cyclohexan, Methanol-Schwefelkohlenwasserstoff, Aethanol-Cyclohexan, Aethanol-Benzol.

Der Einfluß der Temperatur auf die (Absolutwerte der) Mischungswärmen ist ebenfalls gruppenweise verschieden: Über den ganzen Konzentrationsbereich nehmen bei Temperaturerhöhung ab die Mischungswärmen bei Stoffpaaren der Gruppe Benzol-Cyclohexan; der lineare Kurvenverlauf bleibt dabei erhalten. Bei den Stoffpaaren

[6]) Man beachte die Reihenfolge, die besagt, daß die molare Mischungswärme jeweils auf ein Mol der erst genannten Flüssigkeit bezogen ist.

Cyclohexan-Methanol, Cyclohexan-Aethanol u. dgl. werden dagegen die Mischungswärmen über den ganzen Konzentrationsbereich mit erhöhter Temperatur größer; diese Stoffpaare erweisen sich somit außer der verschiedenen Konzentrationsabhängigkeit auch durch eine verschiedene Temperaturabhängigkeit von Stoffpaaren wie Cyclohexan-Benzol trotz gleicher ${}_0Q_M$-Werte als verschieden. Schließlich bei Stoffpaaren wie Methanol-Cyclohexan und Aethanol-Cyclohexan ist der Einfluß der Temperatur stark abhängig vom Mischungsverhältnis. Immer eine Zunahme mit steigender Temperatur erfahren die Mischungswärmen bei großen Molenbrüchen und besonders im Bereich des steilen Kurvenanstiegs. Der Einfluß einer Temperaturerhöhung auf die Mischungswärmen äußerster Verdünnung des Alkohols äußert sich selbst innerhalb dieser Gruppe von Stoffpaaren in sehr verschiedener Weise: bei Methanol-Cyclohexan und Methanol-n-Hexan werden sie kleiner, bei Aethanol-Cyclohexan bleiben sie angenähert konstant und schließlich bei Aethanol-Benzol werden sie größer.

Mischbarkeit.

Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen über die Mischbarkeit von Flüssigkeiten sind in der Tabelle 31 zusammengestellt. Es wurde die Mischbarkeit der in der ersten senkrechten Spalte stehenden aliphatischen Alkohole mit den in der ersten waagerechten Reihe stehenden Flüssigkeiten im Temperaturbereich von $+60^0$ C bis -190^0 C untersucht. Die Löslichkeitsangaben in der Tabelle sind nach verschiedenen Temperaturbereichen, nämlich den Bereichen von 60^0 bis 20^0 C, von 20^0 bis -80^0 C und -80^0 bis -190^0 C gestaffelt; die zur Kennzeichnung des Mischungszustandes in diesen Temperaturbereichen benutzten Zeichen werden am Fuß der Tabelle erläutert. Die in Klammern stehenden Zahlen geben die obere krit. Mischungstemperatur des betreffenden Stoffpaares an. Diese krit. Mischungstemperaturen wurden durch Festlegung der Mischungslücke (im kritischen Gebiet) ermittelt. Die Ergebnisse der hierzu erforderlichen genauen Löslichkeitsbestimmungen sind in den Tab. 22—28 zusammengefaßt. Untersucht wurden die Mischungslücken von Methanol—Cyclohexan, Methanol-n-Hexan, Methanol-Schwefelkohlenstoff, Aethanol-Schwefelkohlenstoff, i-Propanol-Schwefelkohlenstoff, i-Butanol-Schwefelkohlenstoff und s-Butanol-Schwefelkohlenstoff. Die Konzentrationsangaben in den beiden Flüssigkeitsschichten sind im Molenbruch des Alkohols gemacht.

Die in Celsius-Graden angegebenen Temperaturen sind mit allen üblichen Korrekturen (wie z. B. der Korrektur für den heraushängenden Faden) versehen.

ZUSAMMENSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE.

I. Mischungswärmen.

Tabelle 4.

Nr.	Methanol (A) — Cyclohexan (B)							20° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	$Q_{M(AB)}$	q_{beob}	q_{korr}	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$
1	0,0006084	6041	3,7	3,673	2,028	1,990	575 (27)	573 (23)
2	0,001318	5748	7,6	7,563	3,985	3,957	573 (31)	585 (26)
3	0,001565	5718	9,0	8,947	4,416	4,374	564 (29)	570 (24)
4	0,003559	5087	18,2	18,11	10,14	9,99	520 (28)	524 (28)
5	0,007831	3850	30,4	30,18	11,54	11,12	604 (39)	601 (25)
6	0,01295	2845	37,3	36,86	9,209	8,323	639 (42)	638 (26)
7	0,01919	2063	40,4	39,59	6,460	5,190	645 (31)	643 (24)
8	0,03209	1625	56,3	54,47	6,038	5,208	640 (27)	618 (23)
9	0,04890	1171	60,2	57,29	7,240	5,610	664 (39)	663 (28)
10	0,09307	872,4	89,5	81,19	9,200	8,176	659 (26)	652 (24)
11	0,1540	530,8	96,6	81,75	9,206	7,474	664 (25)	673 (23)
12	0,3846	247,0	154,4	95,01	15,40	13,90	635 (19)	640 (27)
13	0,4186	227,3	163,6	95,13	17,56	16,03	700 (18)	706 (23)
14	0,6707	155,3	316,3	104,2	13,76	11,99	754 (18)	744 (22)
15	0,8639	117,0	742,8	101,1	23,05	21,54	727 (16)	728 (24)
16	0,9326	67,7	935,5	63,15	12,22	11,33	686 (18)	692 (23)
17	0,9724	30,0	1055	29,19	9,256	8,769	645 (20)	649 (22)
18	0,9922	8,7	1119	8,643	3,893	3,769	626 (17)	621 (17)
19	0,9979	2,4	1131	2,348	3,408	3,364	524 (24)	525 (26)
20	0,9988	1,3	1069	1,281	0,979	0,951	685 (15)	580 (19)
21	0,9995	0,6	1151	0,576	0,859	0,847	505 (19)	509 (27)

Tabelle 5.

Nr.	Methanol (A) — Cyclohexan (B)							30° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	$Q_{M(AB)}$	q_{beob}	q_{korr}	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$
1	0,0006534	5888	3,8	3,845	2,071	2,059	618 (18)	628 (20)
2	0,002771	5389	15,0	14,93	7,967	7,518	608 (24)	602 (24)
3	0,007314	4364	32,2	31,92	16,83	15,91	587 (21)	599 (20)
4	0,04108	1702	72,9	69,92	15,53	13,74	698 (17)	700 (20)
5	0,07167	1183	91,4	84,80	24,18	22,81	640 (17)	632 (23)
6	0,2470	464,1	152,3	114,6	14,53	11,75	727 (16)	716 (22)
7	0,4452	272,5	218,6	121,3	18,21	15,52	688 (15)	685 (22)
8	0,5493	224,0	273,0	123,0	10,30	7,16	738 (17)	702 (23)
9	0,8117	155,2	668,9	126,0	9,414	7,411	732 (15)	744 (23)
10	0,8873	106,7	834,0	94,63	14,22	12,51	703 (16)	717 (18)
11	0,9837	18,8	1132	18,49	17,88	17,78	588 (18)	584 (21)

Tabelle 6.

Nr.	Methanol (A) — Cyclohexan (B)							40° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	$Q_{M(AB)}$	q_{beob}	q_{korr}	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$
1	0,001194	5795	6,9	6,9	3,772	3,781	604 (20)	616 (23)
2	0,001584	5734	9,1	9,1	4,749	4,690	709 (17)	707 (26)
3	0,005368	5323	28,7	28,6	14,29	14,26	705 (20)	715 (25)
4	0,01449	3764	63,9	63,0	12,80	11,07	684 (18)	675 (23)
5	0,06089	1615	104,8	98,39	21,90	18,92	694 (17)	704 (18)
6	0,3283	472,7	228,5	153,5	22,37	17,67	723 (14)	738 (25)
7	0,4819	349,0	281,3	155,8	22,86	18,67	685 (17)	672 (29)
8	0,7923	177,7	677,0	140,8	22,91	20,06	776 (15)	785 (26)
9	0,8811	120,6	896,6	106,3	23,30	20,99	653 (24)	664 (25)
10	0,9938	7,7	1226	7,6	11,31	11,22	534 (16)	478 (25)
11	0,9968	4,0	1238	3,9	5,69	5,60	636 (29)	600 (34)

Tabelle 7.

Nr.	Methanol (A) — Cyclohexan (B)							45,8° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	$Q_{M(AB)}$	q_{beob}	q_{korr}	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5$
1	0,001500	5814	8,7	8,7	4,449	4,447	416 (21)	516 (21)
2	0,003415	5650	19,4	19,3	10,31	10,25	528 (18)	528 (32)
3	0,005535	5386	29,8	29,7	16,48	16,19	540 (23)	554 (26)
4	0,05293	2750	153,7	145,6	19,74	15,30	608 (17)	598 (15)
5	0,1483	1025	178,5	152,0	32,77	28,81	614 (20)	600 (19)
6	0,2715	622,3	246,8	179,8	47,33	43,79	623 (21)	613 (22)
7	0,4257	420,7	311,8	179,1	31,57	26,65	609 (20)	624 (23)
8	0,5060	343,6	352,0	173,9	27,66	22,27	636 (22)	615 (23)
9	0,7805	193,4	687,9	150,9	16,53	13,29	648 (16)	664 (25)
10	0,8462	146,6	807,1	124,0	23,95	20,96	611 (18)	605 (18)
11	0,9855	13,7	941,4	13,6	18,96	18,80	538 (17)	507 (24)
12	0,9936	8,0	1239	7,9	10,96	10,89	518 (18)	514 (19)
13	0,9982	2,4	1270	2,4	3,325	3,231	527 (13)	475 (21)

Tabelle 8.

Nr.	Methanol (A) — n - Hexan (B)			20° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,001256	5640	2,435	2,288
2	0,001963	5540	4,571	4,425
3	0,004125	4770	9,542	8,940
4	0,1259	781,0	11,92	10,98

Tabelle 9.

Nr.	Methanol (A) — n - Hexan (B)			30° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	q_{beob}	q_{Korr}
1	0,001326	5495	2,657	2,530
2	0,003376	5061	6,873	6,126
3	0,004000	4848	7,165	6,130

Tabelle 10.

Nr.	Methanol (A) — n - Hexan (B)			34° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,001465	5530	3,595	3,466
2	0,002789	5430	5,592	5,278
3	0,004910	4980	9,646	8,722

Tabelle 11.

Nr.	Methanol (A) — Schwefelkohlenstoff (B)					20° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	$Q_{M(AB)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,0008837	5215	4,6	4,6	4,277	4,215
2	0,001789	5100	9,1	9,1	8,686	8,608
3	0,003423	4600	15,8	15,7	14,87	14,77
4	0,04925	1229	63,7	60,6	18,89	17,71
5	0,1471	553,8	95,4	81,4	10,71	8,84
6	0,3232	301,1	143,2	111,0	9,357	7,335
7	0,3805	264,1	162,1	100,5	8,724	6,688
8	0,5725	215,8	288,8	123,8	15,26	13,18
9	0,6715	197,6	404,5	132,9	14,15	12,24
10	0,7743	126,2	432,9	97,7	10,35	5,78
11	0,9608	29,5	724,0	28,4	11,67	9,82
12	0,9921	6,9	870,1	6,8	5,980	5,816

Tabelle 12.

Nr.	Methanol (A) — Aethanol (B)				20° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,1147	2,91	0,377	0,281	0,275
2	0,2568	1,44	0,496	0,373	0,082
3	0,7416	1,69	4,86	0,0154	0,297
4	0,8009	1,59	6,40	0,030	0,229
5	0,8920	0,72	5,90	0,076	0,164
6	0,9623	0,25	6,44	0,151	0,113
7	0,9800	0,101	4,98	0,0332	0,0478

Tabelle 13.

Nr.	Aethanol (A) — Cyclohexan (B)					20° C
	c_A	n_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,001211	0,01125	5715	6,9	3,505	3,475
2	0,001280	0,01191	5750	7,4	3,695	3,663
3	0,004699	0,0438	4906	23,3	12,87	12,83
4	0,01141	0,1062	3201	38,1	21,78	21,66
5	0,04259	0,402	1501	66,8	26,49	26,41
6	0,1168	1,148	768,4	101,6	16,41	15,83
7	0,3018	3,26	441,2	190,7	14,93	14,22
8	0,9497	15,62	32,1	606,1	7,783	7,459
9	0,9940	17,02	3,9	650,0	1,995	1,843

Tabelle 14.

Nr.	Aethanol (A) — Cyclohexan (B)				40° C
	e_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,0007947	5800	4,6	2,509	2,483
2	0,002015	5735	11,6	6,318	6,234
3	0,002532	5640	14,3	7,421	7,251
4	0,008489	4940	42,4	16,83	16,53
5	0,03311	2690	91,5	17,82	16,74
6	0,03368	2675	93,2	22,05	21,19
7	0,09539	1420	150,0	23,20	21,78
8	0,4002	484,0	323,0	24,49	22,56
9	0,6101	310,0	486,0	13,31	11,42
10	0,9941	4,5	772,2	4,370	4,316

Tabelle 15.

Nr.	Aethanol (A) — Schwefelkohlenstoff (B)					20° C
	c_A	n_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,001134	0,01883	5226	5,9	5,815	5,666
2	0,001796	0,0294	5135	9,3	8,725	8,549
3	0,002224	0,0369	5011	11,2	10,68	10,49
4	0,006984	0,1168	3882	27,2	25,62	25,35
5	0,01001	0,1662	3382	34,2	13,94	13,79
6	0,01084	0,1795	3190	34,9	19,38	19,07
7	0,02102	0,3500	2298	49,3	25,05	24,69
8	0,1621	2,705	772,0	149,5	24,75	24,17
9	0,4856	8,210	296,0	279,5	14,67	13,62
10	0,9470	15,73	30,1	536,5	14,69	13,96
11	0,9746	16,40	14,1	542,2	12,81	12,20
12	0,9909	16,92	5,2	564,5	4,504	4,534
13	0,9975	17,06	1,4	570,5	1,268	1,332

Tabelle 16.

Nr.	Aethanol (A) — Tetrachlorkohlenstoff (B)				20° C
	c_A	n_A	$Q_{M(A)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,0009344	0,00968	4419	2,111	2,082
2	0,001661	0,01725	4300	3,703	3,661
3	0,003275	0,03390	4151	6,743	6,708
4	0,02889	0,303	2017	17,95	17,78
5	0,07050	0,752	1077	18,60	18,30

Tabelle 17.

Nr.	Aethanol (A) — Benzol (B)					20° C
	c_A	n_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	Q_{kffrr}
1	0,006018	0,0669	3655	22,1	14,84	14,80
2	0,01295	0,144	3358	44,0	20,61	20,55
3	0,6060	8,56	231,2	355,5	12,55	12,19

Tabelle 18.

Nr.	Aethanol (A) — Benzol (B)				40° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,001909	3810	7,3	4,816	4,789
2	0,003399	3701	12,6	7,874	7,828
3	0,003486	3758	13,2	8,111	8,065
4	0,009019	3605	32,8	8,385	8,219
5	0,02469	3272	82,8	24,49	24,29
6	0,06118	2495	162,5	52,96	52,44
7	0,5997	333,4	499,5	14,18	12,36
8	0,9888	6,0	528,1	5,900	5,883

Tabelle 19.

Nr.	Aceton (A) — Cyclohexan (B)			20° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,001608	2460	1,898	1,873
2	0,01057	2390	6,863	6,761
3	0,03936	2152	25,65	25,31
4	0,4553	887,4	16,67	15,40
	Aceton (A) — Benzol (B)			20° C
1	0,000802	220	0,121	0,113

Tabelle 20.

Nr.	Benzol (A) — Cyclohexan (B)		20° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$
1	0,0145	768,0	11,0
2	0,0598	740,8	47,7
3	0,1057	694,6	82,2
4	0,1959	637,3	155,3
5	0,2698	581,9	205,4
6	0,6818	264,0	567,2
7	0,8160	155,9	691,4
8	0,9918	7,3	875,1

Tabelle 21.

Nr.	Benzol (A) — Cyclohexan (B)				40° C
	c_A	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	q_{beob}	q_{korr}
1	0,1022	556,0	63,4	9,560	9,467
2	0,4411	399,5	315,8	10,58	10,00
3	0,5735	307,0	412,5	10,50	10,10
4	0,6606	241,9	484,2	12,49	11,85
5	0,6910	226,0	505,1	12,77	12,16
6	0,8840	91,1	696,1	13,18	13,04
7	0,9547	35,4	745 2	11,94	11,85
8	0,9886	9,1	781,9	5,730	5,724

II. Mischungslücken.

Tabelle 22.

Methanol-Cyclohexan

Molenbruch Methanol	Mischungstemperatur
0,1243	9,10
0,1370	30,10
0,2552	42,30
0,4840	45,65
0,4995	45,68
0,5392	45,63
0,6480	44,90
0,7410	37,75
0,8065	26,35

Kritische Mischungstemperatur: 45,7 *)

*) in Übereinstimmung mit: Jones u. Amstell, Journ. Chem. Soc. 1316, 1930.

Tabelle 23.

Methanol-Schwefelkohlenstoff

Molenbruch Methanol	Mischungstemperatur
0,0979	23,35
0,2860	34,90
0,2960	35,10
0,2990	35,18
0,3750	35,60
0,5050	32,87
0,7240	9,6

Kritische Mischungstemperatur: 35,7 *)

*) in Übereinstimmung mit: Mc Kelvy u. Simpson, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 105, 1922.

Tabelle 24.

Methanol-n-Hexan

Molenbruch Methanol	Mischungstemperatur
0,3305	30,65
0,4072	33,47
0,4352	33,72
0,4640	33,97
0,5325	34,00
0,5763	33,95
0,5975	33,85
0,6803	32,85

Kritische Mischungstemperatur: 34,0

Tabelle 25.

Äthanol-Schwefelkohlenstoff

Molenbruch Aethanol	Mischungstemperatur
0,1532	— 24,2
0,1970	— 22,4
0,2792	— 22,3
0,3635	— 22,5
0,4240	— 25,2

Kritische Mischungstemperatur: —22,2 *)

*) vgl. Mc Kelvy u. Simpson, loc. cit.; diese Autoren finden —24,4 für die krit. Mischungstemperatur.

Tabelle 26.

i-Propanol-Schwefelkohlenstoff

Molenbruch i-Propanol	Mischungstemperatur
0,2755	— 14,5
0,3065	— 15,5
0,4360	— 20,5
0,5395	— 29,5

Kritische Mischungstemperatur: ca. —14

Tabelle 27.

i-Butanol-Schwefelkohlenstoff

Molenbruch i - Butanol	Mischungstemperatur
0,2210	— 48,5
0,2920	— 54,0
0,3935	— 61,5

Kritische Mischungstemperatur: ca. —46

Tabelle 28.

s-Butanol-Schwefelkohlenstoff

Molenbruch s - Butanol	Mischungstemperatur
0,2818	— 49,5
0,2950	— 51,5
0,3713	— 56,0
0,4730	— 64,5

Kritische Mischungstemperatur: ca. —49.

IV. Auswertung der Messergebnisse.

Grundlagen und Definitionen.

Die Grundlage für eine Auswertung der Mischungswärmen im Hinblick auf den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten bilden die von K. L. Wolf und Mitarbeitern an Hand von Messungen der Molekularpolarisation gewonnenen Ergebnisse [1]). Nach diesen Untersuchungen sind, wie Hennings an einem umfangreichen Meßmaterial bestätigen konnte, die aliphatischen Alkohole in ihren verdünnten Lösungen in Hexan und Benzol zu bestimmten stöchiometrischen Gebilden assoziiert. Eine Stütze fanden diese Ergebnisse durch die von Pahlke [2]) an den gleichen Stoffpaaren ermittelten Mischungswärmen, aus denen sich in Verbindung mit den Verdampfungswärmen dieser Alkohole erste energetische Daten über die Bindefestigkeit der Alkoholkomplexe errechnen ließen [3]). Während die früher unternommenen Versuche, aus empirischen Regelmäßigkeiten (Eötvös-, Trouton-, Guldberg-Regel) Aufschluß über den molekularen Verteilungszustand in Flüssigkeitsgemischen zu gewinnen, nur zu ganz rohen Anschauungen über die Assoziationsverhältnisse führten, konnten auf Grund dieser neuen Untersuchungen klare Vorstellungen entwickelt werden über die Wechselwirkung der Moleküle in Flüssigkeiten. Die bisher nur zur äußerlichen Kennzeichnung der Anhäufung von gleichartigen und ungleichartigen Molekülen benutzten Bezeichnungen Assoziation und Solvatation erwiesen sich zur Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse nicht mehr als hinreichend exakt und bedurften somit einer bestimmteren Definition: Als Assoziation wird nach Wolf und Mitarbeitern [4]) die Zusammenlagerung von Dipolmolekülen in stöchiome-

[1]) K. L. Wolf u. W. Herold, Zs. physik. Chem. (B) 27, 58 (1934); Fuchs-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. 6, I B, Leipzig 1935, S. 420 ff. Chr. Hennigs, Zs. physik. Chem. (B) 28, 267 (1935); Hennings, Diss. Kiel 1935.

[2]) H. Pahlke, Dissertation Kiel 1935.

[3]) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Zs. physik. Chem. (B) 28, 1 (1935).

[4]) Hand- u. Jahrb. der chem. Physik. Bd. 6 I (B), S. 420 ff. Leipzig 1935; K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Zs. gesamt. Natw. II, 1 1936 u. ferner Wolf-Trieschmann, Prakt. Einführung in die physikal. Chemie, Teil I, S. 108, Braunschweig 1937.

trischen Verhältnissen bezeichnet, und zwar auch dann, wenn sich zwei ungleichartige Dipole, wie beispielsweise Wasser und Alkohole zusammenlagern. Dabei ist weiter zu unterscheiden zwischen unpolarer und polarer Assoziation. Im ersten Fall ist das Gesamtmoment des gebildeten Assoziats Null (bzw. kleiner als das Moment des freien Einzelmoleküles), während es im anderen Fall ein Vielfaches vom Moment des Einzelmoleküls ausmacht. Von der Assoziation wesentlich verschieden ist die als Solvatation zu kennzeichnende Anhäufung von Molekülen zu nur lockeren Gebilden, in denen die Zahl der (locker) zusammengeschlossenen Einzelmoleküle nicht genau anzugeben ist. Solvatation liegt also etwa vor, wenn ein Dipolmolekül von einem Schwarm dipolloser Moleküle umgeben ist, oder auch dann, wenn dipollose Moleküle desselben Stoffes auf Grund von Dispersionskräften in hinreichend starke Wechselwirkung treten.

Wenn nun die Mischungswärmen für die Bestimmung der Größe dieser Molekularkräfte nutzbar gemacht werden sollen, muß zunächst der Mischvorgang selbst genauer betrachtet werden. Wird ein Mol eines Stoffes A mit einer beliebigen Mengen eines Stoffes B gemischt, so ist zunächst ein gegen die innerhalb der Flüssigkeit A bestehenden zwischenmolekularen Kräfte zu leistender Arbeitsbetrag zur molekularen Verteilung von A in B aufzuwenden ($-D_{M(A)}$); weiterhin ist damit aber wegen der Raumbeanspruchung der in B zu verteilenden Moleküle des Stoffes A eine Aufweitung des Stoffes B verbunden, wozu ein weiterer gegen die zwischen den molekularen Teilen der Flüssigkeit B bestehenden Kräfte aufzubringender Arbeitsbetrag erforderlich wird ($-D_{(B)}$); und schließlich treten die molekularen Teile der Stoffe A und B miteinander in Wechselwirkung, was im allgemeinen verbunden ist mit einem Arbeitsgewinn ($+D_{(AB)}$)[5]). Die auf ein Mol des Stoffes A bezogene Mischungswärme setzt sich also in folgender Weise zusammen[6]):

$$(1) \qquad Q_{M(A)} = -D_{M(A)} - D_{(B)} + D_{(AB)}$$

Größe und Vorzeichen der einzelnen Beträge bestimmen somit das Vorzeichen der Mischungswärme $Q_{M(A)}$. Es ist nun nicht ohne weiteres möglich, diese Teilbeträge einzeln über den ganzen Konzentra-

[5]) Dieser Betrag enthält genau genommen bei großer Verdünnung von A in B möglicherweise noch einen positiven Arbeitsbetrag für die zusätzliche Wechselwirkung zwischen den B-Molekülen, die dadurch bedingt ist, daß die Lagerung der B-Moleküle um ein A-Molekül unter dem Einfluß von A eine andere wird als im unverdünnten Stoff B (Molekulare Elektrostriktion ähnlich der Elektrostriktion bei der Bildung eines „Lösungsmittelhofes" um Ionen in Wasser).

[6]) K. L. Wolf, H. Pahlke, K. Wehage, loc. cit.

tionsbereich zu ermitteln. Lediglich im Fall großer Verdünnung eines der beiden Stoffe läßt sich eine Aufteilung durchführen. Wir schreiben Gl. (1) zunächst in folgender Form:

$$(2) \qquad {}_0Q_{M(A)} = - {}_0D_{M(A)} - {}_0D_{(B)} + {}_0D_{(AB)} ,$$

wobei der Index 0 zur Kennzeichnung größter Verdünnung dient.

Für unsere Betrachtung können wir die einzelnen Teilbeträge zweckmäßig wie folgt zerlegen. Betrachten wir die Mischungswärmen eines aliphatischen Alkohols (Stoff A) mit einem Kohlenwasserstoff (Stoff B), so können wir die Wechselwirkungsenergie ${}_0D_{M(A)}$ von N_L Alkoholmolekülen untereinander zerlegen in die Wechselwirkung der OH-Gruppen des Alkohols ${}_0D_{M(OH)}$ und der Kohlenwasserstoff-Kette des Alkohols ${}_0D_{M(KW)}$, und die Wechselwirkung ${}_0D_{(AB)}$ des Alkohols mit dem Kohlenwasserstoff (Stoff B) in die Wechselwirkung der OH-Gruppen mit Stoff (B) ${}_0D_{(OH,B)}$ und in die Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffreste des Alkohols mit Stoff (B) ${}_0D_{(KW,B)}$. Wir schreiben Gl. (2) also als:

$$(3a) \qquad \begin{aligned} {}_0Q_{M(A)} = & - {}_0D_{M(OH)} - {}_0D_{M(KW)} \\ & - {}_0D_{(B)} \\ & + {}_0D_{(OH,B)} + {}_0D_{(KW,B)} \end{aligned}$$

OH-Anteil — Anteil des KW-Restes

Neben dieser Zerlegung, die nach den Molekülgruppen des Alkohols [OH- und Kohlenwasserstoffrest (KW)-Gruppe] vorgenommen wurde, können wir die Unterteilung auch nach der Art der zwischenmolekularen Kräfte (Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte) durchführen. Wir erhalten dann, wenn ${}_0D_{OH(R,J)}$ die Wechselwirkung der Alkoholmoleküle untereinander auf Grund von Richt- und Induktionskräften und ${}_0D_{A(D)}$ diejenige auf Grund von Dispersionskräften darstellt, wenn ferner ${}_0D_{OH,B(J)}$ die Wechselwirkung des Alkohols mit dem Stoff (B) auf Grund von Induktionskräften und ${}_0D_{AB(D)}$ diejenige auf Grund von Dispersionskräften wiedergibt, folgende analoge Beziehung:

$$(3b) \qquad \begin{aligned} {}_0Q_M = & - {}_0D_{OH(R,J)} - {}_0D_{A(D)} \\ & - {}_0D_B \\ & + {}_0D_{OH,B(J)} + {}_0D_{AB(D)} \end{aligned}$$

Anteil der Richt- und Induktionskräfte — Anteil der Dispersionskräfte

Beide Arten der Zerlegung lassen übereinstimmend erkennen, daß die Gl. (3a) und (3b) übergehen in die entsprechende Gleichung für die Mischungswärme dipolloser Stoffe, wenn polare Gruppen fehlen oder nicht zur Wirkung kommen. Die Mischungswärmen ${}_0Q_M$ dipolloser Stoffe untereinander sind, wie die Gl. (3b) erkennen läßt, im allgemeinen ihrem Betrag nach bedeutend geringer als die Mischungswärmen von Dipolstoffen mit dipollosen Stoffen, da die Beträge $-{}_0D_{A(D)}$ und $+{}_0D_{AB(D)}$ als etwa entgegengesetzt gleich angenommen werden können, die Beträge $-{}_0D_{OH(R,J)}$ und $+{}_0D_{OH,B(J)}$ dagegen im allgemeinen deutlich voneinander verschieden sind. Der Betrag $-{}_0D_B$, der ja die zur Aufweitung des Stoffes (B) erforderliche Energie darstellt, ist stets nur gering; er ist proportional der molaren Oberflächenenergie des Stoffes (B), da die Aufweitung des Stoffes (B) einer Oberflächenvergrößerung gleichkommt [Bildung von Hohlräumen im Innern von (B)]. Die Oberflächenenergie ist nun nach dem Stefan'schen Satz gleich der Hälfte der inneren Verdampfungswärme ${}_il_M$ oder — wie die Erfahrung in den weitaus meisten Fällen ergibt — etwa $^1/_3 \cdot {}_il_M$. Da weiterhin die gebildeten Hohlräume nur von molekularer Größe sind, die Moleküle der neugebildeten „Oberfläche" also noch untereinander in Wechselwirkung stehen, so ist

$$|{}_0D_B| \leqq {}^1/_3 \cdot {}_il_{M(B)}$$

Es ist also bei Verwendung von Cyclohexan, Hexan oder Benzol [${}_il_M$ = 7,81 Kcal[7]), 7,71 Kcal[8]), bzw. 8,08 Kcal[9])] $-{}_0D_B \cong 1$—2 Kcal pro Mol beigemischtem Alkohol. Der Beitrag von ${}_0D_B$ ist also meist nur für die ${}_0Q_M$-Werte von Stoffpaaren aus dipollosen Stoffen von entscheidender Bedeutung.

Für die Betrachtung der ${}_0Q_M$-Werte von Stoffpaaren, die aus einem aliphatischen Alkohol und einem gesättigten Kohlenwasserstoff gebildet werden, ist besonders die Beziehung (3b) geeignet, da, wie schon gesagt, die auf der rechten Seite der Beziehung stehenden Beträge die Mischungswärme des Kohlenwasserstoff-Restes mit dem Stoff (B) darstellen, deren Größe aus den Mischungswärmen der Kohlenwasserstoffe untereinander hinreichend genau bekannt ist. Da die Mischungswärme dipolloser Moleküle oder Molekülteile untereinander nach unsern Messungen (s. Tab. 29) nur etwa 2% vom ${}_0Q_M$-Wert des mit gesättigten Kohlenwasserstoff gemischten Alkohols ausmacht, so kann der

[7]) de Kolossowsky u. Alimow, Bull. Soc. chim. France (5) 1, 877, (1934) (gemessen bei 29, 22° C).
[8]) Schultz, Ind. Eng. Chem. 21, 559 (1929) (gemessen bei 0° C).
[9]) Gawlick, Diss. Braunschweig 1934 (gemessen bei 20° C).

gesamte Anteil des beim Mischen infolge von Dispersionskräften auftretenden Energiebetrags neben dem Anteil der Richt- und Induktionskräfte insgesamt vernachlässigt werden. In Gl. (3a) stellt die rechte Seite nicht ganz exakt die Mischungswärme des gesamten dipollosen Anteils dar, da in ${}_0D_{(OH,B)}$ noch der Induktionsanteil der OH-Gruppe auf den Kohlenwasserstoff enthalten ist. Die Beträge ${}_0D_{M(OH)}$, bzw. ${}_0D_{OH(R)}$ lassen sich aus den inneren Verdampfungswärmen des Alkohols und der inneren Verdampfungswärme des dem Kohlenwasserstoffrest des Alkohols entsprechenden Kohlenwasserstoffs, bzw. des um eine CH_2-Gruppe [10]) verlängerten Kohlenwasserstoffs berechnen, wenn wir annehmen, daß im Grenzzustand äußerster Verdünnung die Moleküle des Alkohols so weitgehend molekular verteilt sind wie bei gleicher Temperatur im Dampf [11]).

Eine erste Anschauung über die Größenordnung der zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit bestehenden Wechselwirkungsenergie geben die schon eingangs erwähnten, von Pahlke bestimmten Mischungswärmen der aliphatischen Alkohole mit den Kohlenwasserstoffen Hexan und Benzol [12]), die im folgenden kurz besprochen sein mögen. Aus den Grenzwerten ${}_0Q_M$ dieser Alkohole mit Hexan folgt in Verbindung mit den Verdampfungswärmen der Alkohole und des Hexans [12]), daß die Arbeit, die zur Trennung der OH-Nebenvalenzbindungen in dem unverdünnten Alkohol bis zur völligen Entassoziation aufzuwenden ist, etwa 8 kcal pro Mol OH-Gruppen (Alkohol) beträgt. Nimmt man an, daß der beobachtete steile Anstieg dieser Mischungswärmen im Molenbruchbereich von 0,05 bis 0 zurückzuführen ist auf den Zerfall von Alkohol-Doppelmolekülen zu Einzelmolekülen, so errechnet sich aus diesem Anstieg der Mischungswärmen für die Trennungsarbeit von 1 Mol Doppelmolekülen in 2 Mol Einzelmoleküle ein Betrag von mindestens etwa 12—16 kcal, d. h. also fast

---

[10]) Nach dem Hydridverschiebungssatz können wir den Dispersionsanteil der OH-Gruppe gleich der Molkohäsion der CH_3-Gruppe setzen. Unter Verwendung der inneren Verdampfungswärmen von Hexan und Heptan (Schultz, Ind. Eng. Chem. **21**, 559, 1929) und des ${}_0Q_M$-Werts von Hexanol in Hexan (Pahlke, Loc. cit.) erhalten wir für den Dispersionsanteil der OH-Gruppe den Betrag von 1—2 Kcal/Mol, während die Molkohäsion der CH_3-Gruppe (M. Dunkel, Zs. physik. Chem. 138, 42, 1928) 1,7 keal beträgt. Da die Angaben der inneren Verdampfungswärmen von Hexan und Heptan in der Literatur nicht sehr sicher sind, ist die Übereinstimmung als hinreichend gut zu bezeichnen.

[11]) Da der Dampf je nach Temperatur und dem Sättigungsdruck auch selbst z. T. noch assoziiert ist muß für genaue Berechnung die innere Verdampfungswärme des Alkohols stets auf den monomolekularen Zustand umgerechnet werden. s. E. Steurer. Diss. Würzburg 1937.

[12]) K. L. Wolf, P. Pahlke, K. Wehage loc. cit., H. Pahlke, loc. cit.

die ganze Wärmemenge, die oben für die Trennungsarbeit der OH-Valenzen des unverdünnten Alkohols genannt wurde, wird auch zur Entassoziation der Doppelmoleküle aufgewandt; wir können dieser Überschlagsrechnung entnehmen, daß die Alkohole im unverdünnten Zustand zu übermolekularen Komplexen assoziert sind, die ihrerseits untereinander nur eine verhältnismäßig geringe Wechselwirkung aufweisen.

Bei den bisherigen Betrachtungen konnte die Wechselwirkung des Alkohols mit dem Hexan durch Einbeziehung der Verdampfungswärme des Hexans bis auf die Solvationswirkung der OH-Gruppe auf das Hexan eliminiert werden[13]). Bei Alkohol-Benzol-Gemischen ist daneben die Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffkette des Alkohols mit dem Benzol in Rechnung zu setzen. Nun sind für die gleichen Alkohole die ${}_0Q_M$-Werte in Benzol etwa 1,5—2,0 kcal niedriger als beim Hexan; das besagt, daß die [in der Beziehung der Gl. (2) positiv zu setzende] Wechselwirkung des Kohlenwasserstoffrestes mit dem Benzol und die Wechselwirkung der OH-Gruppe mit Benzol um diesen Betrag die Wechselwirkung des OH-Dipols mit dem Hexan überschreitet, wobei vorzüglich die durch die starke anisotrope Polarisierbarkeit des Benzols verursachten Induktionskräfte zwischen OH-Gruppe und Benzol zu Tage treten dürften. Diese verhältnismäßig starke Wechselwirkung der Benzolmoleküle mit den OH-Gruppen der Alkohole hat eine Begünstigung des Zerfalls der Alkoholkomplexe zur Folge, wie der steile Anstieg der Mischungswärmen mit Benzol im mittleren Konzentrationsgebiet und das Konstantwerden der Mischungswärmen schon beim Molenbruch 0,01 zeigt. Zusammenfassend erhalten wir somit aus den Mischungswärmen der Alkohole mit Hexan und Benzol bezüglich der Molekülwechselwirkung folgendes Ergebnis: Die wesentliche Wechselwirkung der Alkoholmoleküle untereinander ist eine durch starke Dipolrichtkräfte bedingte Assoziation, die Wechselwirkung der Alkoholmoleküle mit dem Benzol ist eine überwiegend durch Induktionskräfte hervorgerufene Solvatation, die Wechselwirkung des Hexans mit den Alkoholmolekülen beruht schließlich hauptsächlich nur noch auf der Wirkung von Dispersionskräften und entspricht einer nur schwachen Solvatation.

Zu Aussagen über die Assoziationsform der Alkohole, zur Entscheidung der Frage also, ob die Alkoholeinzelmoleküle in polarer oder unpolarer Form assoziieren, gelangen wir erst durch Vergleich der Mischungswärmen mit der (konzentrationsabhängigen) Molekular-

[13]) K. L. Wolf, H. Pahlke, K. Wehage, loc. cit.

polarisation [14]) der gelösten Alkohole. Zu diesem Vergleich eignet sich besonders gut das Flüssigkeitspaar Aethanol-Cyclohexan, da — wie die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Mischungswärmen zeigen — Cyclohexan eine noch geringere Solvatation [15]) mit den Alkoholmolekülen eingeht als Hexan, und somit die Assoziation des Alkohols in diesem Fall besonders rein in Erscheinung tritt. Wie nun weiter der Vergleich der Molekularpolarisation mit den Mischungswärmen zeigt (Abb. 3), beginnen die Mischungswärmen bei demselben Molenbruch

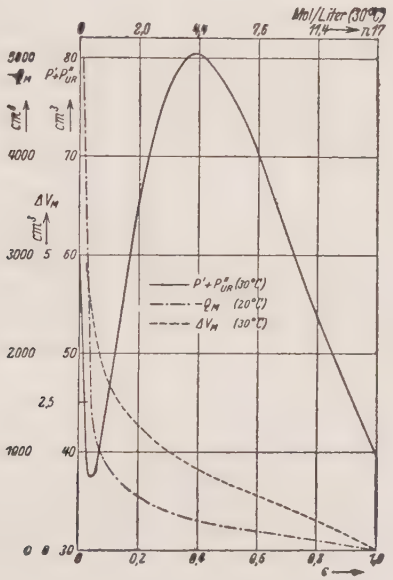

Abb. 3.

Molekularpolarisation, Raumbeanspruchung und Mischungswärme von Aethanol in Cyclohexan.

etwas stärker zu steigen, bei welchem die Molekularpolarisation ein Maximum aufweist, um bei dem Molenbruch (etwa 0,05) steil anzusteigen, bei welchem die Molekularpolarisation des Alkohols in Cyclohexan ein Minimum aufweist. Da nun nach K. L. Wolf und Mitarbei-

[14]) vgl. H. Harms, Würzburger Dissertation 1937.

[15]) Wenn wir diese Solvatationsenergie gleich Null setzen, wäre der Unterschuß der ${}_0Q_M$-Werte des Alkohols in Hexan und Benzol direkt ein Maß der Solvatationsenergien $+D\,(_{A\ Hexan})$, bezw. $+D\,(_{A\ Benzol})$, die sich zu 0,24 bezw. 2,10 kcal/Mol. Alkohol (für Äthanol) ergäben.

tern der Abfall der Molekularpolarisation vom Molenbruch 0 bis zum Minimum durch die Bildung unpolarer Doppelmoleküle, der darauffolgende Anstieg auf eine Bildung polarer Mehrfach-Moleküle (polare Kettenassaziotion) [16]) bedingt ist, so bestätigen sich somit unsere aus den Mischungswärmen gezogenen Schlußfolgerungen; darüber hinaus aber führen uns die Aussagen der Molekularpolarisation außerdem zu genaueren Vorstellungen über die Assoziationsform der Alkohole. Auch im Gebiet größerer Alkoholkonzentration führen Mischungswärme und Molekularpolarisation zu dem gleichen Ergebnis und ergänzen sich einander; der allmähliche Abfall der Molekularpolarisation gegen den Molenbruch 1 deutet auf eine zunehmende hohe Ladungssymmetrie der Alkoholkomplexe hin und befindet sich somit in bester Übereinstimmung mit den nur durch schwache Wechselwirkung der Alkoholkomplexe zu erklärenden kleinen Mischungswärmen in diesem Konzentrationsgebiet. Eine weitere Bestätigung dieser an sich damit schon hinreichend erwiesenen Ergebnisse bringen die aus genauen Dichtemessungen errechneten molaren Änderungen der Raumbeanspruchung [17]) beim Mischen. Wie wir erkennen (s. Abb. 3), ist die Zunahme der Änderung der Raumbeanspruchung der Alkoholmoleküle im Bereich des Molenbruchs von 0,5 bis 0 am größten, wie wir dies nach unsern aus den Mischungswärmen und der Molekularpolarisation gebildeten Vorstellungen auch erwarten würden.

Nachdem somit der Lösungszustand der Alkohole in unpolaren Flüssigkeiten wie Hexan und Cyclohexan weitgehend geklärt ist, tritt die Frage auf, ob die bei den Alkoholen gefundene starke Assoziation eine Besonderheit des Alkohols oder eine Eigentümlichkeit aller Dipolstoffe ist. Diese Frage ist offenbar leicht zu entscheiden, wenn wir den Alkohol durch eine andere Dipolflüssigkeit wie z. B. Aceton ersetzen, bei der die Molekularpolarisation sich hinsichtlich ihrer Konzentrationsabhängigkeit anders verhält als die der Alkohole; wie der Vergleich der Mischungswärmen von Aethanol-Cyclohexan mit Aceton-Cyclohexan uns dann zeigt (Abb. 4 u. 5), müssen wir aus dem ganz verschiedenartigen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen dieser beiden Stoffpaare auf einen andersartigen Assoziationszustand des Acetons schließen: beim Aceton sind die Mischungswärmen bei mittleren Konzentrationen ihrem Betrage nach viel größer als beim Aethanol, der für Aethanol charakteristische An-

---

[16]) K. L. Wolf, Zs. gesamt. Natw. 2, 297, (1937).

[17]) H. Harms, loc. cit.

stieg der Mischungswärmen im Bereich von 0,05 bis 0 ist beim Aceton nur noch schwach angedeutet, der Endwert $-{}_0Q_M$ erreicht nicht die Höhe wie bei den Alkoholen.

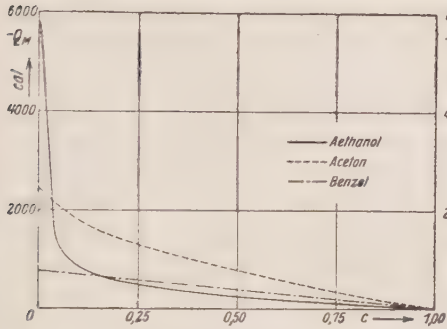

Abb. 4.

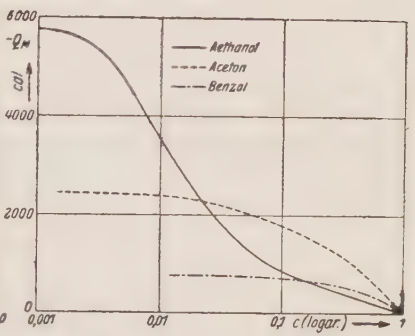

Abb. 5.

Molare Mischungswärmen in Cyclohexan (20^0 C).

Dieser nach den Ergebnissen der Molekularpolarisation von Aceton in Benzol nicht überraschende Befund wird uns verständlich, wenn wir bedenken, daß die zur Trennung von $^1/_2$ Mol CO-Nebenvalenzbindungen (d. h. von 1 g-Mol Aceton) im unverdünnten Aceton bis zur völligen Entassoziation nötige Arbeit, die wir uns — da die Kohlenwasserstoffreste des Acetons sich wieder im Kohlenwasserstoff Cyclohexan lösen — aus der Differenz der Verdampfungswärme vom Aceton (7,1 kcal) und der Wechselwirkungsenergie der CH_3-Gruppen vom Aceton mit dem Cyclohexan (etwa 4,0 kcal) berechnen können, etwa nur 3,1 kcal [18]) beträgt, einen Betrag also, der um mehr als die Hälfte geringer ist als derjenige für die Trennungsarbeit der OH-Restvalenzbindungen im aliphatischen Alkohol [19]). Dementsprechend wird beim Mischen von Aceton mit Cyclohexan das Aceton leichter und deshalb

---

[18]) M. Dunkel findet für die Molkohäsion der CO-Gruppe den Betrag von 4,27 kcal. M. Dunkel, Zs. physik. Chem. 138, 42, 1928.

[19]) Diese trotz des verhältnismäßig großen Dipolmoments von Aceton ($2{,}8 \cdot 10^{-18}$) geringe Trennungsarbeit für die CO-Restvalenzbindung müssen wir uns erklären durch eine starke Abschirmung der CO-Gruppe durch die beiden CH_3-Radikale und dem tieferen Einbau des Dipols innerhalb der CO-Gruppe, demzufolge die CO-Dipole sich wesentlich weniger nähern können als die kleinen und freiliegenden OH-Dipole der Alkohole; da die Wechselwirkung zwischen Dipolen mit r^{-3} geht, genügen zu ihrer Verminderung geringe Vergrößerungen des Mindestabstandes der Dipolgruppen; unter Berücksichtigung des verschiedenen Dipolmomentes vom Äthanol und vom Aceton, errechnet sich die durch die Abschirmung und Dipoleinbau bedingte Vergrößerung des geringst möglichen effektiven Abstands benachbarter Gruppen beim Aceton zu etwa 60% gegenüber Äthanol.

schon bei verhältnismäßig großen Werten des Molenbruchs in Einzelmoleküle zerfallen sein und somit eine besondere Zunahme der Mischungswärmen im Bereich geringer Aceton-Konzentration nicht mehr erfolgen. Auch aus der Molekularpolarisation von Aceton in Cyclohexan[20]), die im ganzen Konzentrationsbereich vom Molenbruch 0 bis 1 langsam abnimmt, müssen wir auf eine mit wachsender Acetonkonzentration stetig erfolgende Zusammenlagerung zu unpolaren Komplexen schließen und finden somit unsere aus den Mischungswärmen erhaltenen Schlußfolgerungen ergänzt und bestätigt. Wie gering die Wechselwirkung zwischen Cyclohexan und Aceton ist und wie wenig unsere aus den Mischungswärmen erhaltenen Ergebnisse durch eine zusätzliche Solvatation verfälscht werden, zeigt sich in dem geringen Unterschied zwischen der zur Trennung der CO-Restvalenzbindungen im unverdünnten Aceton bis zur völligen Entassoziation erforderlichen Arbeit von 3,1 kcal und der 2,5 kcal betragenden Mischungswärme im Grenzzustand großer Verdünnung; die Mischungswärme stellt also praktisch nur die zur Trennung der CO-Restvalenzen erforderliche Arbeit dar; die Kohlenwasserstoffreste von Aceton lösen sich wieder in Kohlenwasserstoff und geben somit keinen wesentlichen Beitrag zur Mischungswärme.

Dementsprechend werden wir erwarten, daß beim Mischen von Kohlenwasserstoffen allein nur eine geringe und verschwindende Mischungswärme auftritt, wie es uns beim Stoffpaar Benzol-Cyclohexan bestätigt wird (Abb. 4 u. 5). Die Mischungswärme geht in diesem Fall fast über den ganzen Konzentrationsbereich linear mit dem Molenbruch und beträgt im Grenzzustand hoher Verdünnung erst 0,7 kcal, entsprechend etwa gleich großen Dispersionskräften im reinen Benzol und im reinen Cyclohexan.

Die verschiedene Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen der Stoffpaare Aethanol-Cyclohexan, Aceton-Cyclohexan, Benzol-Cyclohexan ist demnach bestimmt durch die Größe der wirksamen Dipolkräfte. Entsprechend der abnehmenden Dipolbindungsenergien von 8 kcal (Alkohole) auf 3 kcal (Ketone) und 0 kcal (Kohlenwasserstoffe) werden die Mischungswärmen im Grenzzustand großer Verdünnung geringer und nähern sich dem linearen Verlauf. Aus der Vielzahl der sich je nach der sich ändernden Größe der Dipolkräfte ergebenden Möglichkeiten stellen somit die von uns angeführten Stoffpaare drei typische Beispiele dar.

---

[20]) s. Harms, Diss. Würzburg 1937.

Von diesen drei Beispielen werden wir im folgenden die aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Stoffpaare als Beispiele der in reiner Form zur Wirkung kommenden Dispersionskräfte und ferner die Stoffpaare, die aus einem Alkohol und einer dipollosen Flüssigkeit gebildet werden, als Beispiele zusätzlich zur Wirkung kommender Dipolkräfte auswählen und den Ordnungszustand dieser Flüssigkeitspaare im folgenden eingehender an Hand der Mischungswärmen erörtern. Im Anschluß daran werden wir versuchen, die an diesen Flüssigkeitspaaren beobachteten Mischbarkeitsverhältnisse zu deuten.

Mischungswärmen dipolloser Stoffe.

Wie wir an dem Stoffpaar Benzol-Cyclohexan gesehen haben, treten beim Mischen dieser dipollosen Stoffe nur verhältnismäßig geringe (negative) Mischungswärmen auf; wir haben dies zurückgeführt auf das Fehlen von Dipolrichtkräften, so daß die Wechselwirkung der Moleküle im unverdünnten Benzol und Cyclohexan einerseits und der Moleküle des Benzols mit denen des Cyclohexans andererseits allein auf der Wirkung von Dispersionskräften beruht. Zu Aussagen über die Größe dieser Kräfte gelangen wir, wenn wir die ${}_0Q_M$-Werte nach Gl. (3b) in die Teilbeträge zerlegen. Da die ${}_0Q_M$-Werte nur gering sind und der Betrag für ${}_0D_B$ ebenfalls nur klein ist, so muß, da die inneren Verdampfungswärmen von Benzol bzw. Cyclohexan erhebliche Beträge darstellen, die Wechselwirkung von Benzol mit Cyclohexan von etwa gleicher Größe sein wie die inneren Verdampfungswärmen. Dies Ergebnis ist auch durchaus verständlich, denn Benzol und Cyclohexan haben etwa gleiche Molekülgröße und etwa gleich große Polarisierbarkeiten. Da nun bei diesen Stoffpaaren die Mischungswärmen bis zum Erreichen des konstanten Grenzwerts fast linear mit dem Molenbruch gehen und somit die Verdünnungswärmen sich als unabhängig von der Konzentration erweisen, sind diese zunächst nur für die den einen Stoff im starken Überschuß enthaltenden Mischungen geltenden Überlegungen auf alle anderen Mischungsverhältnisse übertragbar. Die Auflockerung des in den unverdünnten Flüssigkeiten vorhandenen Molekülzusammenhalts erfolgt somit in stetiger Weise und der damit verbundene Arbeitsaufwand wird durch einen etwa gleich großen Arbeitsgewinn bei der Wechselwirkung von Benzol mit Cyclohexan fast wieder ausgeglichen.

Im Einklang mit diesem Ergebnis stehen die röntgenographischen Untersuchungen[21]) an diesen Flüssigkeitsgemischen. Das für das unverdünnte Benzol charakteristische auf die zwischenmolekulare Streuung durch die Benzolmoleküle zurückzuführende Intensitätsmaximum ist in den Mischungen mit 25, 50 und 75 % Cyclohexan bei demselben Winkel vorhanden wie im unverdünnten Benzol und nimmt in seiner Stärke mit abnehmender Benzolkonzentration allmählich ab, während gleichzeitig das Intensitätsmaximum für das unverdünnte Cyclohexan in immer stärkerem Maße hervortritt. Die daraus zu schließende gleiche Verteilung bei allen Mischungsverhältnissen findet weiterhin eine wichtige Stütze in der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen dieser Stoffpaare. (Abb. 6). Die Mischungswärmen nehmen

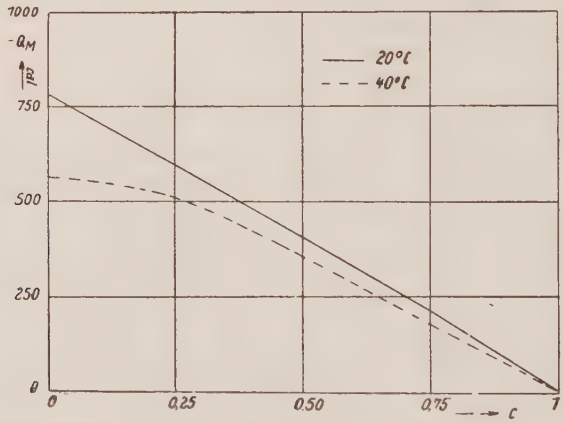

Abb. 6.
Molare Mischungswärmen dipolloser Stoffe.

nämlich hier mit steigender Temperatur über den ganzen Konzentrationsbereich ab und zwar prozentual im gleichen Maße, so daß die lineare Konzentrationsabhängigkeit derselben erhalten bleibt. Ferner ergeben sich keine Unterschiede im Kurvenverlauf, wenn die Mischungswärmen statt auf Benzol auf Cyclohexan bezogen werden. Der Ordnungszustand dipolloser Flüssigkeiten und derjenige der aus dipollosen Stoffen bestehenden Flüssigkeitspaare ist also in Übereinstimmung mit allen bisherigen Beobachtungen gekennzeichnet durch eine in allen Mischungsverhältnissen gleichmäßige Durchmischung. Die Wechselwirkungsenergien der Gl. (2) sind in unserer Schreibweise als Solvatationsenergien zu bezeichnen.

[21]) Ward, Journ. Chem. Chys., Vol. 2, 153, (1934).

Mischungswärmen der aliphatischen Alkohole mit dipollosen Flüssigkeiten.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen der aus einem Alkohol und einer dipollosen Flüssigkeit bestehenden Stoffpaare haben wir grundsätzlich bereits erörtert, soweit die Mischungswärmen auf den Alkohol bezogen waren; beziehen wir auf den dipollosen Stoff, so erhalten wir folgendes Bild: Die Mischungswärmen gehen im wesentlichen linear mit dem Molenbruch und erreichen im Grenzzustand hoher Verdünnung des dipollosen Stoffs so geringe Werte, daß diese ihrer Größenordnung nach den ${}_0Q_M$-Werten bei Mischungen von dipollosen Stoffen untereinander gleichkommen (Abb. 7 und 8).

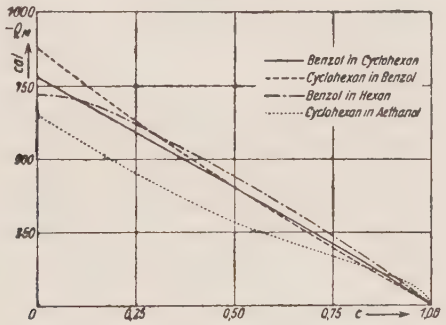

Abb. 7.
Molare Mischungswärmen (20° C).

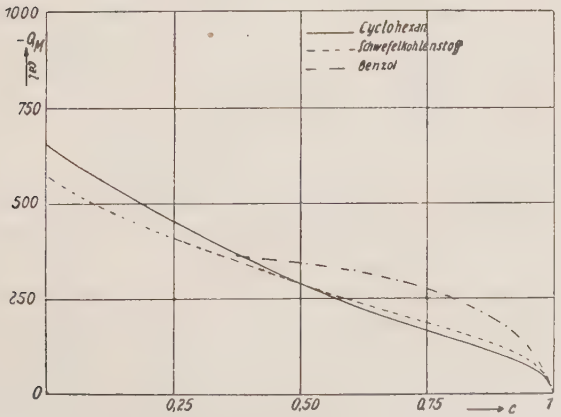

Abb. 8.
Molare Mischungswärmen in Aethanol (20° C).

Wir schließen daraus, daß sich der Alkohol in nahezu unverdünntem Zustand, in dem er also nur wenig von der dipollosen Flüssigkeit enthält, selbst auch wie eine dipollose Flüssigkeit verhält. Dies ist ein Ergebnis, welches mit dem aus den geringen Werten der auf den Alkohol bezogenen Mischungswärmen im Gebiet hoher Alkoholkonzentration erhaltenen im Einklang steht. Besonders der Vergleich der Mischungswärmen der Stoffpaare t-Butanol-Hexan und Cyclohexan-Hexan (Abb. 9) zeigt, wie ähnlich der Ordnungs- und Energiezustand

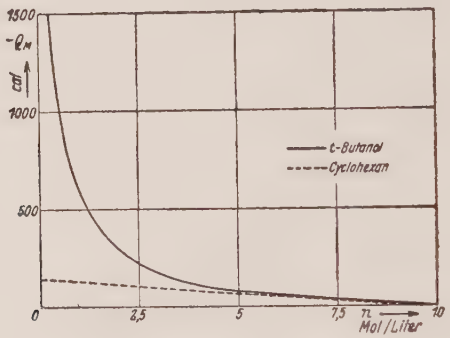

Abb. 9.
Molare Mischungswärmen in Hexan (20° C).

der Teilchen molekularer Größe in beiden Stoffpaaren ist, solange der Alkohol noch nicht zu verdünnt und somit in kleinere Molekülkomplexe zerfallen ist. Allerdings bleibt noch zu prüfen, inwieweit diese geringen Mischungswärmen vielleicht auf eine zusätzliche über die alleinige Wirkung von Dispersionskräften hinausgehende Solvatation bedingt sind. Die Beantwortung dieser Frage wie auch eine weitere Vervollständigung unserer bisherigen Anschauungen wird uns im folgenden die Abhängigkeit der Mischungswärmen sowohl vom sterischen Bau der Alkohole wie auch von den elektrischen Eigenschaften des dipollosen Stoffs (Polarisierbarkeit, Partialmoment) und weiterhin die Abhängigkeit der Mischungswärmen von der Temperatur ermöglichen.

Abhängigkeit der Assoziation und Solvatation vom sterischen Bau des Alkohols. Bisher haben wir keine Rücksicht genommen auf die Besonderheit des als Beispiel dienenden Alkohols. Es sind hier Unterschiede bei Verlängerung oder Verzweigung der aliphatischen Gruppe zu erwarten und zwar in

doppelter Hinsicht: sowohl auf die Assoziation der Dipole untereinander als auch auf die Solvatation der Dipole mit dem unpolaren Stoff muß der sterische Bau des Alkohols von Einfluß sein. Der Einfluß auf die Assoziation kommt in dem Steigungsmaß der Mischungswärmenkurven im Konzentrationsgebiet der beginnenden Assoziation (c = 0,05—0,01) zum Ausdruck, während der Einfluß auf die Solvatation sich insbesondere in der Größe der Mischungswärmen im Grenzzustand hoher Verdünnung ($_0Q_M$-Werte) fassen läßt[22]).

Die Beeinflussung der für die Alkohole typischen Assoziation durch den sterischen Bau des Alkohols kann auf zweierlei Art erfolgen, nämlich einerseits durch Abschirmung und andererseits durch sterische Hinderung[23]) der die Assoziation bedingenden Dipolgruppe. Die Abschirmung der OH-Gruppe wirkt sich nur statistisch auf den Assoziationsgrad aus in dem Sinne, daß der Bruchteil der Molekülzusammenstöße, bei denen sich die Dipolgruppen treffen, verringert wird. Die sterische Hinderung dagegen bedingt darüber hinaus noch eine Abnahme der Bindefestigkeit der Alkoholassoziation, da die OH-Gruppen wegen des tiefen Einbaues in das Molekül nur noch in verringerte Wechselwirkung miteinander treten können. Die Verlängerung des Kohlenwasserstoffrestes wirkt nun im Sinne einer Abschirmung; Verzweigung des Kohlenwasserstoffrestes kann sich auch im Sinne der sterischen Hinderung geltend machen. Ein Beispiel für den Unterschied der Abschirmung bilden Methanol und Aethanol. Die erschwerte Zusammentrittsmöglichkeit beim Übergang vom Methanol zum Aethanol zeigen die Mischungswärmen dieser Stoffe mit Cyclohexan im Bereich des steilen Anstiegs. Die Unterschiede der Steilheit des Anstiegs der Mischungswärmen sind direkt ein Maß dafür, wie stark sich die Abschirmung statistisch auf den Assoziationsgrad auswirkt; dem steileren Anstieg folgt dann aus demselben Grunde ein früheres scharfes Umbiegen der Q_M,c-Kurven: Es steigen die Mischungswärmen für Aethanol infolge stärkerer Abschirmung gegenüber Methanol zuerst steiler an und erreichen dann bei merklich größeren Konzentrationen den konstanten Endwert (Abb. 10). Die sterische Hinderung illustriere das Doppelpaar n-Butanol und t-Butanol in Hexan[24]) (Abb. 11). Da

---

[22]) Die Stärke der Assoziation kommt zwar auch in der Größe des $_0Q_M$-Werts zum Ausdruck, doch läßt sich der Einfluß der Assoziation auf die Größe des $_0Q_M$-Werts durch Berücksichtigung der inneren Verdampfungswärmen nach Gl. (3b) eliminieren.

[23]) Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys. Bd. 6 I (B). S. 483, Leipzig 1935; G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und sterischer Bau, Leipzig 1937.

[24]) H. Pahlke, loc. cit.

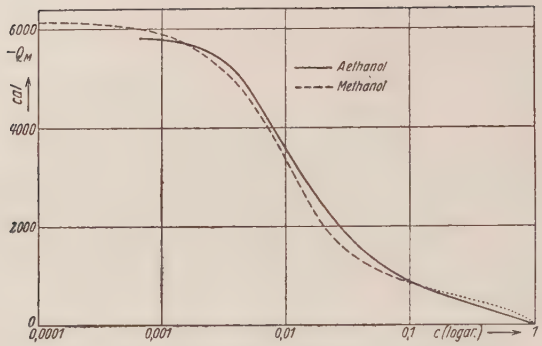

Abb. 10.
Molare Mischungswärmen in Cyclohexan (20° C).

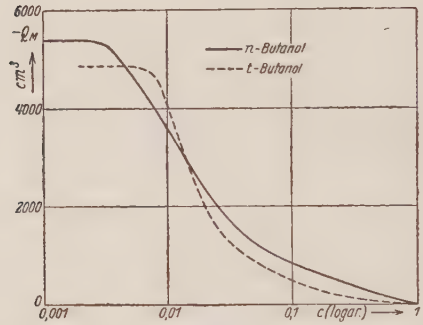

Abb. 11.
Molare Mischungswärmen in Hexan (20° C).

beim t-Butanol der Assoziationsgrad durch die verringerte Bindefestigkeit (Hinderung) und durch erschwerte Zusammentrittsmöglichkeit (Abschirmung) herabgesetzt wird, so zeigen sich in der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen, ähnlich wie bei der Molekular-Polarisation[25]) besonders deutliche Unterschiede.

Die Solvatation der Alkohol-Dipole durch den unpolaren Stoff kann durch Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette in verschiedener Weise beeinflußt werden, je nachdem in welcher Art die Wechselwirkung der Dipolmoleküle mit den Molekülen des unpolaren Stoffs

[25]) Hennings, loc. cit.; die Raumbeanspruchung dieses Stoffpaares wird z. Zt. von E. Nordt untersucht.

erfolgt. Beruht sie in erster Linie auf der Wirkung von Dispersionskräften, so wird eine Zunahme der Solvatation mit Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette zu erwarten sein, da pro Mol Alkohol jetzt mehr Atome zur Wechselwirkung gelangen; beruht sie aber zusätzlich auf der Wirkung von Induktionskräften, so wirkt der Zunahme der Solvatation durch verstärkte Dispersionskräfte eine Abnahme der Induktionskräfte durch Vergrößerung der Abschirmung der Dipolgruppe entgegen. Je nachdem welche von beiden Wirkungen überwiegt, wird die Solvatation mit wachsender aliphatischer Kette zunehmen oder abnehmen, auf alle Fälle aber in geringerem Maße anwachsen als bei alleiniger Wechselwirkung auf Grund von Dispersionskräften. Die Differenz der ${}_0Q_M$-Werte eines bestimmten Alkohols in einer schwer und nicht anisotrop und in einer leicht und anisotrop polarisierbaren unpolaren Flüssigkeit muß demnach beim Übergang

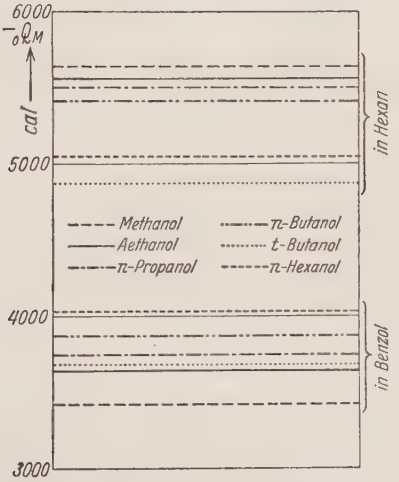

Abb. 12.
${}_0Q_M$-Werte aliphatischer Alkohole in Hexan und Benzol (20° C).

zu einem Alkohol mit verlängerter Kohlenwasserstoffkette abnehmen. Ein B ispiel für den ersten Fall, nämlich der Zunahme der Solvatation beim Fortschreiten in der homologen Reihe der Alkohole geben die ${}_0Q_M$-Werte [26]) von Methanol und Aethanol in Cyclohexan (Tab. 29) und für den Fall abgeschirmter Induktionswirkung die Stoffpaare Methanol - Schwefelkohlenstoff und Aethanol - Schwefelkohlenstoff

[26]) s. Anm. (22) Seite .

(Tab. 29) entsprechend der Tatsache, daß Cyclohexan nur schwer, dagegen Schwefelkohlenstoff verhältnismäßig leicht anisotrop polarisierbar ist[27]). Ebenso wie Cyclohexan wirkt Hexan und wie Schwefelkohlenstoff in noch verstärktem Maße Benzol, wie die ${}_0Q_M$-Werte der homologen Alkohole in diesen beiden Flüssigkeiten zeigen (Abb. 12[28])): Die Absolutbeträge der ${}_0Q_M$-Werte in Hexan nehmen mit verlängerter aliphatischer Gruppe ab, d. h. die Solvatation nimmt in dieser Reihenfolge zu, während in den Mischungen mit Benzol die ${}_0Q_M$-Werte zunehmen und somit die Solvatation durch die Behinderung der Dipolgruppe eine Abnahme erfährt.

Beeinflussung der Assoziation durch den unpolaren Stoff. Die Frage der Stabilität der verschiedenen sich nach Assoziationsform (polare und unpolare Assoziation) und Assoziationsfestigkeit ergebenden Assoziationskomplexe haben wir bisher nicht berührt. Die Bildung bestimmter Assoziationsformen ist bedingt durch die Bindefestigkeit dieser Assoziationsformen und durch die Größe der Wechselwirkung der Komplexe mit den Molekülen der unpolaren Flüssigkeit. Unter Umständen ist die Größe der Solvatation zwischen dem Alkohol und dem unpolaren Stoff von entscheidender Bedeutung für die Bildung bestimmter Komplexe, nämlich dann, wenn die Unterschiede in der Bindefestigkeit der Komplexe nur gering sind, jedoch die bei der Wechselwirkung mit dem unpolaren Stoff frei werdenden Solvatationsenergien große Unterschiede aufweisen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß solvatisierte Komplexe wegen der sie gegen thermische Stöße schützenden Solvatationshülle im allgemeinen auch beständiger sind.

Die Mischungswärmen von Aethanol in verschiedenen unpolaren Flüssigkeiten bezeugen die Richtigkeit dieser Folgerungen (Abb. 13). Je größer die Wechselwirkung mit dem unpolaren Stoff infolge größerer Anisotropie der Polarisierbarkeit desselben (Benzol) oder der Wirkung von Partialmomenten (CCl_4) ist, desto niedriger ist der erreichte ${}_0Q_M$-Wert: er nimmt in der Reihenfolge Cyclohexan, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol ab; dementsprechend erreichen die Mischungswärmen den konstanten Endwert in Benzol be-

[27]) Für die Größe der Induktion maßgebend ist nicht die mittlere Polarisierbarkeit, sondern die Anisotropie der Polarisierbarkeit; die Polarisierbarkeit in Richtung der Achse größter Polarisierbarkeit beträgt für CS_2 $152 \cdot 10^{-25}$, für Benzol $128 \cdot 10^{-25}$ und für Cyclohexan $119 \cdot 10^{-25}$, s. Müller-Pouillet's Lehrb. d. Phys., Bd. IV_3, S. 740.

[28]) Pahlke, loc. cit.

reits bei der Konzentration[29]) n = 0,08 (entspr. 1500 mm Gasdruck), in Schwefelkohlenstoff bei n = 0,030 (500 mm) in Hexan bei n = 0,015 (250 mm) und in Cyclohexan erst bei n = 0,010 (170 mm). Die einzige Ausnahme bildet in dieser Reihenfolge Tetrachlorkohlenstoff, welches seinem ${}_0Q_M$-Wert nach zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzol stehen sollte. Der konstante Grenzwert wird aber erst beim Cyclohexan bei n = 0,01 Mol/Liter erreicht. Eine eindeutige Erklärung für dies Verhalten läßt sich ohne weiteres nicht geben. Aus dem verhältnismäßig niedrigem ${}_0Q_M$-Wert müssen wir entnehmen, daß Tetrachlorkohlenstoff zwar wegen seiner C-Cl-Partialmomente die Alkohol-Einzelmoleküle, wenn diese einmal gebildet sind, verhältnismäßig stark solvatisiert. Doch wirkt es auf die assoziierten Alkohol-Moleküle nicht entsprechend stark entassoziierend, weil sehr wahr-

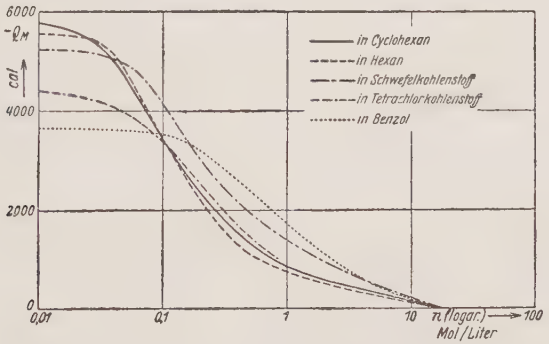

Abb. 13.
Molare Mischungswärmen von Aethanol (20° C).

scheinlich die Partialmomente der CCl_4-Moleküle im unverdünnten Tetrachlorkohlenstoff sich gegenseitig absättigen, und sich die CCl_4-Moleküle, begünstigt durch ihre Tetraedergestalt, dicht packen; der relativ hohe Schmelzpunkt des CCl_4 (— 23° C) ist möglicher Weise dadurch bedingt. Erst wenn durch genügend große Mengen Alkohol der Tetrachlorkohlenstoff entsprechend verdünnt ist, wird der feste

[29]) Die Angabe der Konzentration erfolgt in diesem Fall in Mol/Liter, da sonst je nach der Dichte der verschiedenen „Lösungsmittel" einem Mol Alkohol bei gleichem Molenbruch jeweils ein verschiedener Raum zur Verfügung steht. Der Grad des Zerfalls der Alkohol-Komplexe ist aber aus rein statistischen Gründen auch von dem Raum abhängig, der den Molekülen zur Verfügung steht; um vergleichbare Werte zu erhalten, muß daher die Konzentrationsangabe auf stets gleiches Volumen bezogen werden. Die in Klammern beigefügten Zahlen geben von der betreff. Konzentration den entsprechenden Dampfdruck in mm Hg. an.

Zusammenhalt der Moleküle gelockert, die Partialmomente werden zugänglich und es kommt zur Wechselwirkung mit dem Alkohol, die möglicherweise so stark ist, daß es zur Assoziation zwischen Alkohol und CCl_4 in stöchiometrischen Verhältnissen kommt. Abgesehen von

Tabelle 29.

Endwerte ${}_0Q_M$ der Mischungswärmen bei 20° C., bezogen auf 1 Mol des im Tabellenkopf genannten Stoffes.

$-{}_0Q_m$ (cal/Mol)	Cyclohexan	Hexan	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Aethanol	Methanol
in Cyclohexan	—	—		770±10	5760±50	6160±70
in Hexan	135±15	—		760±10	5600±50	5680±50
in Schwefelkohlenstoff			—		5240±50	5220±50
in Tetrachlorkohlenstoff					4400±40	
in Benzol	880±10	1180±20		—	3660±20	3450±40
in Aethanol	650±15	620±20	570±10	370±10	—	3±1*)
in Methanol	1150±15		930±10		6±1*)	—

*) beim Molenbruch $c = 0{,}1$

dieser Ausnahme lassen die Mischungswärmen von Aethanol mit den unpolaren Stoffen deutlich einen Zusammenhang erkennen zwischen der Größe der Solvatation und der sich bildenden Assoziationsform. Entsprechend der starken und anisotropen Polarisierbarkeit von Benzol bilden sich wegen der verhältnismäßig großen Solvatationsenergien in Benzol bevorzugt die polaren Zweifach- und Dreifach-Moleküle von Aethanol. Das Gleichgewicht zwischen den polaren und unpolaren Assoziationsformen liegt somit stark auf der Seite der polaren Assoziationsformen, wie besonders auch die Molekularpolarisation deutlich erkennen läßt [30]). Beim Übergang von Benzol zu Schwefelkohlenstoff, Hexan und Cyclohexan verschiebt sich dies Gleichgewicht immer weiter zugunsten der unpolaren Assoziation nach übereinstimmenden Aussagen der Molekularpolarisation und der Mischungswärme.

[30]) Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935 und Zs. physik. Chem. (B) 28 267 (1935); H. Harms, Diss. Würzburg 1937.

Temperaturabhängigkeit. Wie auf Grund der Maxwell-Boltzmann'schen Energieverteilung zu erwarten ist, macht sich eine Erhöhung der Temperatur im allgemeinen in einer Herabsetzung der Assoziation und Solvatation bemerkbar, da der Bruchteil der Moleküle, deren thermische Energie zur Zerstörung von Komplexen bestimmter Festigkeit ausreicht, durch Erhöhung der Temperatur vergrößert wird. Dabei werden Komplexe niedriger Festigkeit, also Solvate, vor solchen größerer Festigkeit, beispielsweise Assoziaten, in stärkerem Maße zerfallen, vorausgesetzt natürlich, daß die Festigkeit der Solvate noch merklich größer ist, als der mittleren thermischen Energie Wärmebewegung entspricht.

Fragen wir nun nach diesen allgemeinen Betrachtungen nach dem Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Mischungswärmen selbst, so müssen wir zwei Einflüsse voneinander unterscheiden: mit Steigerung der Temperatur werden sowohl die Energieinhalte der unverdünnten Flüssigkeiten, die ja die Größe der Mischungswärmen mitbestimmen, als auch die Energieinhalte der Mischungen verändert. Für den Grenzzustand äußerster Verdünnung einer der beiden zur Mischung gelangenden Stoffe können wir nach Gl. (2) aus den ${}_0Q_M$-Werten und den inneren Verdampfungswärmen ($l_i = -{}_0D_{M(A)}$), deren Temperaturabhängigkeit den Einfluß der Temperatur auf die unverdünnten Flüssigkeiten wiedergibt, zu einer angenäherten Abschätzung der Wechselwirkungsenergie ${}_0D_{AB)}$ gelangen; es handelt sich hierbei nur um eine angenäherte Abschätzung, da die aus den Messungen bestimmbare Differenz $l_i - {}_0Q_M$ noch den Betrag ${}_0D_B$ mitenthält.

Wir betrachten zunächst die Temperaturabhängigkeit der auf den betreffenden Alkohol bezogenen Mischungswärmen im Konzentra-

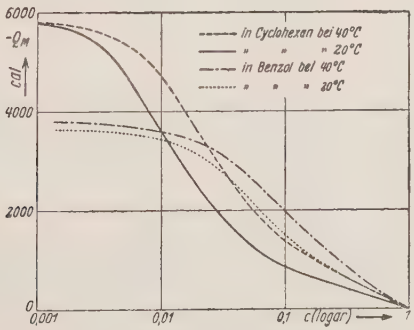

Abb. 14.
Molare Mischungswärmen von Aethanol.

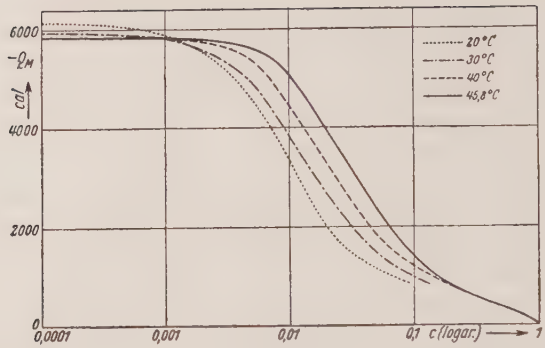

Abb. 15.
Molare Mischungswärmen von Methanol in Cyclohexan.

tionsbereich völliger Entassoziation, und zwar die Stoffpaare Aethanol-Cyclohexan und Aethanol-Benzol (Abb. 14). Die aus den ${}_0Q_M$-Werten mit der auf den monomolekularen Dampf [31]) korrigierten inneren Verdampfungswärmen (${}_0l_i$) für Aethanol berechneten Energiebeträge geben uns ein Maß für die Temperaturempfindlichkeit der Wechsel-

Tabelle 30.

Energetische Daten der Stoffpaare Äthanol-Cyclohexan und Äthanol-Benzol bei 20^0 und 40^0 C. Alle Angaben in Keal, bezogen auf 1 Mol vom Stoff (A).

Äthanol (A) — Cyclohexan (B).

°C	${}_0Q_{M(CA)}$	${}_1i_{M(A)}$ *)	${}_01_{iM(A)}$ **)	${}_01_{iM(A)} - {}_0Q_{M(A)}$
20	5,76	9,65	9,77	4,01
40	5,76	9, 0	9,55	3,79

Äthanol (A) — Benzol (B).

°C	${}_0Q_{M(A)}$	${}_1i_{M(A)}$ *)	${}_01_{iM(A)}$ **)	${}_01_{iM(A)} - {}_0Q_{M(A)}$
20	3,66	9,65	9,77	6,11
40	3 80	9,30	9,55	5,75

*) Werte von Fiock, Ginnings, Holton, Bur.Stand.Tourn. Res. 6, 886, 1921.
**) Diese Beträge bedeuten die mit Hilfe von Steurers Dampfdruckmessungen auf den monomolekularen Dampf korrigierten inneren Verdampfungswärmen; s. E. Steurer, loc. cit..

[31]) s. E. Steurer, Diss. Würzburg 1937.

wirkung zwischen Aethanol und Cyclohexan, bzw. Benzol[32]) (s. Tab. 30). Es zeigt sich, daß die Wechselwirkung zwischen Aethanol und Benzol, in Übereinstimmung mit allen übrigen Beobachtungen, weitaus stärker ist als diejenige zwischen Aethanol und Cyclohexan und so bedeutend ist, daß mit steigender Temperatur infolge der starken Abnahme der Solvatation die $_0Q_M$-Werte von Aethanol in Benzol zunehmen, während sie bei der viel schwächeren Wechselwirkung von Aethanol mit Cyclohexan nahezu konstant bleiben[33]).

In gleicher Weise erlaubt uns die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen im Bereich geringer Konzentrationen des dipollosen Stoffs wichtige Schlüsse. Wie wir sahen, sind die auf den dipollosen Stoff bezogenen Mischungswärmen ihrem Betrage nach von ähnlicher Größe wie die $_0Q_M$-Werte bei Mischungen zweier dipollosen Flüssigkeiten, wodurch die Annahme einer nur oder überwiegend auf der Wirkung von Dispersionskräften beruhenden Wechselwirkung zwischen dem dipollosen Stoff und dem praktisch unverdünnten und somit zu hohen Komplexen assoziierten Alkohol nahegelegt wird. Die

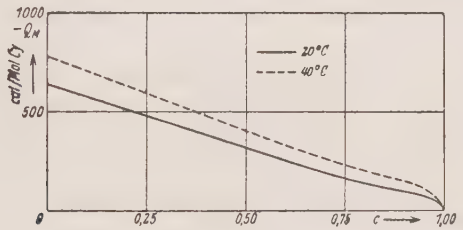

Abb. 16.
Molare Mischungswärmen von Cyclohexan in Aethanol.

---

[32]) Der Betrag $_0D_B$ kann hier beim Vergleich der Solvatation von Äthanol mit Cyclohexan mit derjenigen von Äthanol mit Benzol nicht störend wirken, da $_0D_{Cyclohexan}$ und $_0D_{Benzol}$ wegen der praktisch gleichen Verdampfungswärme von Cyclohexan und Benzol ebenfalls einander praktisch gleich sind. In die obige Betrachtung geht zudem nur der Temperaturkoeffizient ein.

[33]) Die gleiche Berechnung kann an dem Stoffpaar Methanol-Cyclohexan (Abb. 15) nicht durchgeführt werden, da die Korrektur der inneren Verdampfungswärmen für Methanol auf den monomolekularen Dampfzustand in diesem Fall mit zu großer Unsicherheit behaftet ist, weil wegen des verhältnismäßig hohen Dampfdrucks von Methanol bei höheren Temperaturen sich im Dampf schon Dreier-Moleküle bilden können, deren Anzahl und molare Bindefestigkeit nicht genau bekannt ist. Doch läßt die Abnahme der $_0Q_M$-Werte von Methanol in Cyclohexan mit steigender Temperatur schon deutlich genug erkennen, daß die Wechselwirkung zwischen Methanol und Cyclohexan im Grenzzustand äußerster Verdünnung nur schwach ist, wie es eine ganz rohe Abschätzung der Wechselwirkungsenergie nach Gl (2) auch bestätigt ($_0D_{AB} = 2$ Kcal.) S. hierzu E. Steurer, l. c..

Zunahme der (auf den dipollosen Stoff bezogenen) Mischungswärmen mit steigender Temperatur weist nun, wie wir am Beispiel Cyclohexan-Aethanol (Abb. 16) erkennen, entweder auf die Wirkung von zusätzlichen Induktionskräften oder auf eine Abhängigkeit der abstandsabhängigen Dispersionskräfte von der Feinheit der (immer noch unpolar-übermolekularen) Verteilung [34]). Das ist in Übereinstimmung mit dem Befund der molaren Änderung der Raumbeanspruchung [35]), wonach wir uns vorstellen müssen, daß die hohen Aethanolkomplexe Quadrupole oder Pole noch höherer Symmetrie darstellen, die neben Dispersionskräften noch eine merkliche Induktion auf das Cyclohexan ausüben. Ganz entsprechend nimmt der ${}_0Q_M$-Wert bei gleichbleibender Temperatur (20° C) beim Übergang zu den stärker anisotrop polarisierbaren Stoffen Schwefelkohlenstoff und Benzol mit Zunahme der Anisotropie der Polarisierbarkeit von 0,65 kcal bei Cyclohexan-Aethanol auf 0,57 kcal bei Schwefelkohlenstoff-Aethanol und 0,37 kcal bei Benzol-Aethanol ab (Abb. 8; Tab. 29).

Schließlich in dem übrigen Konzentrationsbereich, also dem zwischen der völligen Entassoziation und der Assoziation des Alkohols zu hohen Komplexen liegenden Bereich zeigen die auf Mol Alkohol bezogenen Mischungswärmen mit steigender Temperatur eine verhältnismäßig starke Zunahme des Absolutbetrags. Besonders im Gebiet des steilen Anstiegs der Q_M,c-Kurven ist die Temperaturabhängigkeit beträchtlich, die ganz der starken Konzentrationsabhängigkeit in diesem Gebiet entspricht und auch in demselben Sinne liegt. Die mit Steigerung der Temperatur erfolgende Zunahme der Mischungswärmen führen wir der ebenfalls in diesem Konzentrationsgebiet mit abnehmender Konzentration erfolgenden Zunahme der Mischungswärmen entsprechend zurück auf einen mit Energieverbrauch verbundenen Zerfall der assoziierten Alkoholmoleküle.

---

[34]) Das Zweite wäre ein Einfluß der Teilchengröße und Form der unpolaren Übermoleküle.

[35]) H. Harms, loc. cit.

V. Anwendung der Ergebnisse.

Spezifische Wärmen von Mischungen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen können wir in Verbindung mit dem Kirchhoff'schen Satz zu Aussagen über die spez. Wärmen der Mischungen gelangen. Bedeutet $C_{M(AB)}$ den gesamten Wärmeinhalt der aus den Stoffen (A) und (B) bestehenden und 1 Mol von Stoff (A) enthaltenden Mischung, $C_{M(A)}$, bzw. $C_{M(B)}$ die Molarwärme des Stoffs (A) bzw. des Stoffs (B), c_A den auf den Stoff (A) bezogenen Molenbruch und $\frac{\Delta Q_{M(A)}}{\Delta_T}$ die Temperaturabhängigkeit der [auf (A) bezogenen] Mischungswärme, so lautet der Kirchhoff'sche Satz:

$$C_{M(AB)} = C_{M(A)} + \frac{1 - c_A}{c_A} \cdot C_{M(B)} + \frac{\Delta Q_{M(A)}}{\Delta T}$$

In dieser Bezeichnung stellt der Betrag $(C_{M(A)} + \frac{1 - c_A}{c_A} \cdot C_{(MB)})$ den Wärmeinhalt der Mischung dar, wie er sich nach der Mischungsregel aus den Komponenten ergibt; der Betrag $\frac{\Delta Q_{M(A)}}{\Delta T}$, d. h. die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme bedeutet also direkt die auf ein Mol von Stoff (A) bezogene Abweichung der spezifischen Wärme der Mischung von der Mischungsregel.

Diese auf ein Mol von (A) bezogenen Abweichungen, aufgetragen gegen den Molenbruch, ergeben eine weitere Möglichkeit, unsere Vorstellungen über den Energie- und Ordnungszustand von Flüssigkeitsgemischen zu prüfen (Abb. 17). Beim Stoffpaar Aethanol-Cyclohexan steigen die verhältnismäßig großen und positiven Abweichungen von der Mischungsregel zunächst mit abnehmender Alkoholkonzentration, d. h. mit fortschreitender Entassoziation des Alkohols an, um schließlich im Gebiet äußerster Verdünnung, in dem die Mischungswärmen ihren konstanten Grenzwert erreichen, auf den Wert Null abzufallen.

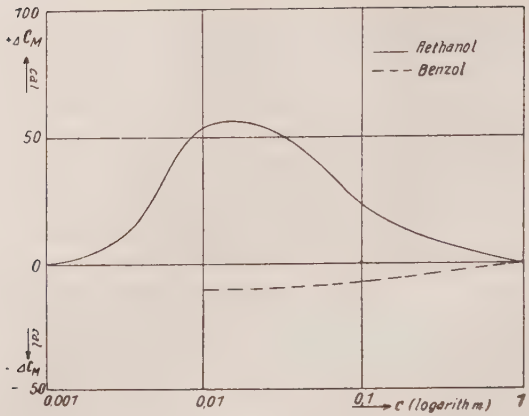

Abb. 17.
Molare Abweichungen (ΔC_M) der scheinbaren spez. Wärmen von der Mischungsregel zwischen 20^0 und 40^0 C in Cyclohexan.

Anders ist das Verhalten des aus dipollosen Stoffen allein bestehenden Stoffpaares Benzol-Cyclohexan. Hier sind die über den ganzen Konzentrationsbereich negativen, nur schwach konzentrationsabhängigen Abweichungen nur sehr gering. Die großen positiven Abweichungen beim Stoffpaar Aethanol-Cyclohexan weisen hin auf die starke Assoziation des Alkohols, die bei Temperaturerhöhung zu einer zur alleinigen Steigerung der thermischen Energie der Wärmebewegung benötigten hinausgehenden Energieaufnahme führt (Reaktionswärme als „scheinbare spez. Wärme"). Die kleinen negativen Abweichungen beim Stoffpaar Benzol-Cyclohexan bestätigen aufs neue die in diesem Fall auf der alleinigen Wirkung von Dispersionskräften beruhende Molekularwechselwirkung, die mit steigender Temperatur abnimmt.

Mischbarkeit.

Werden zwei verschiedene Flüssigkeiten miteinander in Berührung gebracht, so tritt in den meisten Fällen völlige Durchmischung ein, da der Zustand völliger Durchmischung als Zustand der „idealen Umordnung" stets der wahrscheinlichere ist. Einer völligen Mischung beider Stoffe können aber Unterschiede in der Molekülgestalt und in der Art und Größe der Molekularkräfte in den unverdünnten Flüssigkeiten und der Mischung entgegenstehen [1]). Da die Unterschiede in der

[1]) Müller-Pouillet's Lehrb. d. Physik, Bd. IV 3, Kap. VII, Braunschweig 1933.

Größe der Moleküle der zu mischenden Flüssigkeiten schon sehr erheblich sein müssen, um der völligen Durchmischung mit Erfolg entgegen wirken zu können, so ist begrenzte Mischbarkeit in den hier betr. Fällen hauptsächlich auf die Wirkung der Molekularkräfte zurückzuführen, zumal da auch Molekulargröße und -gestalt indirekt wieder die Kräfte mitbestimmen. Wie wir gesehen haben, kommen die Molekularkräfte quantitativ zum Ausdruck in den Mischungswärmen; demnach sind die Mischungswärmen in weitem Maße geeignet, Aufschluß zu geben über die obwaltenden Mischbarkeitsverhältnisse an Flüssigkeitspaaren. Wir ziehen somit zur Deutung der Mischbarkeit energetische Größen heran. Das thermodynamische Vorgehen bestände in diesem Fall in der Ermittlung der Änderung der freien Energie beim Mischen, die als Maß für das Bestreben vollständiger Durchmischung angesehen werden kann. Unser Vorgehen dagegen besteht darin, daß wir aus den Mischungswärmen Rückschlüsse ziehen auf die ursächlichen Kräfte. An vielen Beispielen gewannen wir mit Hilfe der Mischungswärmen eine Anschauung vom Ordnungszustand in den Flüssigkeitsgemischen; in gleicher Weise werden uns die Mischungswärmen die molekulare Deutung der Mischbarkeit ermöglichen [2]).

Flüssigkeitspaare mit geringen Mischungswärmen sind allgemein in unbeschränktem Maße miteinander mischbar; der geringe Betrag der Mischungswärmen weist auf einen entsprechenden geringen Unterschied des Energiezustandes der entstehenden Mischung und der unverdünnten Flüssigkeiten hin. Dementsprechend mischen sich dipollose Flüssigkeiten miteinander in jedem Verhältnis. Da zudem in diesem besonderen Fall die Molekularkräfte nichtspezifische Dispersionskräfte, Solvatationskräfte sind, so gleicht die Mischung von zwei dipollosen Flüssigkeiten weitgehend einer rein mechanischen Vermengung grob materieller Körper. Aber auch Dipolflüssigkeiten mischen sich untereinander in beliebigem Verhältnnis, sofern die Größe der Molekularwechselwirkung in den beiden Flüssigkeiten wiederum nicht allzu verschieden ist. Entsprechend ihren geringen gegenseitigen Mischungswärmen (Tab. 29) sind benachbarte aliphatische Alkohole, z. B. Methanol und Aethanol (Tab. 31) unbegrenzt miteinander mischbar. Bei den aus einer dipollosen Flüssigkeit und einer Dipolflüssigkeit gebildeten Stoffpaaren ist jedoch in bestimmten Fällen die Voraussetzung für beschränkte

[2]) Wie wenig im Grund genommen die formal-thermodynamische Behandlung oft zum wahren Verständnis der an Flüssigkeiten beobachteten Erscheinungen beitragen, zeigen erneut in dieser Richtung vorgenommene Versuche, das Verhalten der Flüssigkeiten formal-thermo dynamisch zu erklären (z. B. E. Hückel, Zs. f. Elektrochemie 42, 753, 1936).

Mischbarkeit gegeben, da die Unterschiede in der Wechselwirkung gleichartiger und verschiedenartiger Moleküle so groß sein können, daß die unverdünnten Flüssigkeiten vor der Mischung energetisch begünstigt sind.

Ein Beispiel für einen solchen Fall begrenzter Mischbarkeit bilden die aus einem der aliphatischen Alkohole und einer dipollosen Flüssigkeit bestehenden Flüssigkeitspaare, in deren Mischbarkeitsverhältnisse wir ebenfalls an Hand der Mischungswärmen einen Einblick gewinnen

Tabelle 31.

Übersicht über die Mischbarkeit der aliphat. Alkohole mit verschiedenen Flüssigkeiten im Temperaturbereich von + 60° C bis — 190° C.

	Cyclo-hexan	Hexan	Schwefel-kohlenstoff	Tetra-chlor-kohlen-stoff	Benzol	Methanol
Methanol	— (45,7)	— (34,0)	— (35,7)	+ (+)	+ (:)	+ (++)
Aethanol	+ (:) [1])	+ (+) (— —)	+ (— 22,2)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
n-Propanol	+ (:)	+ (+) (— —)	+ (+) (— —)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
i-Propanol	+ (:)	+ (+) (— —)	+ (ca. — 14)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
n-Butanol	+ (:)	+ (+) (+ +)	+ (+) (— —)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
i-Butanol	+ (:)	+ (+) (+ +)	+ (ca. — 46)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
s-Butanol	+ (:)	+ (+)	+ (ca. — 49)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
t-Butanol	+ (:)	+ (:)	+ (ca. — 45?)	+ (:)	+ (:)	+ (++)
n-Hexanol	+ (:)	+ (:)	+ (:)	+ (:)	+ (:)	+ (: :)

Zeichenerklärung:

+	von + 60° C — + 20° C völlig mischbar.
(+)	bis — 78° C keine Entmischung, noch flüssig.
(++)	bis — 190° C keine Entmischung, aber glasig fest.
—	bei Zimmertemperatur begrenzt mischbar.
(—)	bei — 78° C wahrscheinlich Entmischung; trübe fest.
(——)	bei — 190° C wahrscheinlich Entmischung; trübe fest.
(:)	bei — 78° C kristallinisch fest.
(::)	bei — 190° C kristallinisch fest.

Die in Klammern stehenden Zahlen geben die krit. Mischungstemperatur an.

*) Nach Jones u. Arnstell (Journ. Chem. Soc., 1930, S. 1316) liegt die krit. Mischungstemp. bei etwa — 18° C.

können; Mischungslücken gibt es hier offenbar allgemein. Die höchste (und bequem darstellbare) obere krit. Mischungstemperatur (Tab. 31) und auch die größte (negative) Mischungswärme im Grenzzustand hoher Verdünnung[3]) ($_0Q_M$-Wert; Tab. 29) hat das Paar Methanol-Cyclohexan. Beim Übergang vom Cyclohexan zum Hexan wird die Mischbarkeit mit Methanol besser: die krit. Mischungstemperatur nimmt ab von 45,7° auf 34,0°; parallel damit geht die Abnahme des $_0Q_M$-Werts von 6160 cal auf 5680 cal. Die Ursache für die zunehmende Mischbarkeit ist somit in der Zunahme der Wechselwirkung d. h. Solvatation zu suchen; die Wechselwirkung zwischen Hexan und Methanol ist infolge zusätzlicher Induktionskräfte größer als die fast nur auf der Wirkung von Dispersionskräften beruhenden Wechselwirkung zwischen den Stoffen Cyclohexan und Methanol, wie wir ausführlich zeigen konnten. Zunächst anscheinend abweichend hiervon verhält sich das Stoffpaar Methanol-Schwefelkohlenstoff: die höhere krit. Mischungstemperatur (35,7° C) zwischen Methanol-Schwefelkohlenstoff gegenüber Methanol- und Hexan (34,0° C) steht zunächst im Widerspruch zum weiterhin abnehmenden $_0Q_M$-Wert (5220 cal). Offenbar liegen die Verhältnisse in diesem Fall etwas verwickelter. Wie wir aus dem verhältnismäßig geringen $_0Q_M$-Wert schließen müssen, sind die Methanol-Einzelmoleküle von Schwefelkohlenstoff an der OH-Gruppe auf Grund von Induktionskräften verhältnismäßig stark solvatisiert; mit zunehmender Methanol-Konzentration aber lagern sich die Methanol-Moleküle öfter als in Hexan zu polaren Zweierkomplexen[4]) zusammen und diese ergeben dann Vierer. Dann aber geht die Wechselwirkung mit Schwefelkohlenstoff zurück, da die OH-Dipole in den großen Übermolekülen einer Solvatation nicht mehr zugänglich sind. Die Wechselwirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und Methanol ist offenbar noch nicht stark genug, um auf diese Methanolkomplexen genügend entassoziierend zu wirken[5]); die Bildung großer Übermoleküle des Methanols ist somit begünstigt und die Mischungswärmen von Methanol mit Schwefelkohlenstoff sind im Bereich größerer Konzentration geringer als die von Methanol mit

---

[3]) Wir ziehen den $_0Q_M$-Wert zur Deutung der Mischbarkeit heran, da er uns ein Maß darstellt für die Größe der Wechselwirkung zwischen den Mischungspartnern.

[4]) s. Die Polar.-Kurven von Methanol oder Äthanol in CS_2 gegenüber denen in Hexan; Diss. H. Harms, Würzburg 1937.

[5]) Es ist zu berücksichtigen, daß das Molekül des Schwefelkohlenstoffs bedeutend kleiner ist als des des Hexans, wodurch die Dispersionskräfte im Schwefelkohlenstoff entsprechend niedriger sind. (Vgl. a. den verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs.)

Hexan. Stärkere Assoziation bedeutet aber verringerte Durchmischung und dementsprechend mischt sich Methanol mit Schwefelkohlenstoff schlechter als mit Hexan. Mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schließlich mischt sich Methanol in unbegrenztem Verhältnis entsprechend der großen auf der Wirkung von Induktionskräften beruhenden Wechselwirkung, die in den weiterhin stark abnehmenden ${}_0Q_M$-Werten zum Ausdruck kommt.

Ersetzen wir in diesen Stoffpaaren Methanol durch Aethanol, so ist nunmehr bei Zimmertemperatur in allen Fällen unbegrenzte Mischbarkeit vorhanden. Wie uns die Mischungswärmen von Aethanol mit den dipollosen Stoffen zeigen, ist Aethanol nicht mehr so stark assoziiert wie Methanol und weiterhin wirken in Aethanol im allgemeinen auch die Dispersionskräfte stärker als in Methanol, weil gemäß zunehmender Länge der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette die Dispersionskräfte wachsen. Von den dipollosen Stoffen zeigt Cyclohexan auch hier wieder die geringste Befähigung zur Durchmischung (krit. Mischungstemp. -18^0 C [6])). Hexan mischt sich demgegenüber wieder bedeutend besser (sicher bis -78^0 C in jedem Verhältnis) mit Aethanol. Schwefelkohlenstoff zeigt wiederum dasselbe Verhalten wie bei Methanol; unsere bisherigen Vorstellungen finden somit ihre Bestätigung. Mit zunehmender Länge des aliphatischen Restes wird die Mischbarkeit wegen der zunehmenden Dispersionskräfte zwar besser, aber die damit verbundene stärkere Abschirmung der OH-Gruppe wirkt dem entgegen. Auch bei der Mischbarkeit der weiteren aliphat. Alkohole mit Schwefelkohlenstoff kommt dieses Gegenspiel zwischen der Verlängerung des Kohlenwasserstoffrestes bedingten Zunahme und des damit durch Abschirmung der OH-Gruppe verbundenen Abnahme der Solvatation in der Mischbarkeit zum Ausdruck. Die Alkohole n-Propanol und -Butanol mischen sich bereits bis -78^0 C und darunter in jedem Verhältnis mit Schwefelkohlenstoff; dagegen i-Propanol, sowie i-Butanol, s-Butanol und t-Butanol zeigen infolge der durch die Verzweigung bedingten Zunahme der Abschirmung der OH-Gruppe eine Abnahme der Mischbarkeit mit Schwefelkohlenstoff (Tab. 31). Dieses Wechselspiel zwischen der Verlängerung und Verzweigung der Kohlenwasserstoffgruppe einerseits und der Behinderung und Abschirmung der OH-Gruppe andererseits kommt deswegen in der Mischbarkeit der homologen Alkohole mit Schwefelkohlenstoff so deutlich zum Ausdruck, weil die durch Induktion hervorgerufenen Solvatationskräfte etwa von gleicher Größe sind wie die durch Dispersionskräfte

[6]) Jones u. Ametell, Journ. Chem. Soc. 1930, S. 1316.

hervorgerufene Solvatationsenergie. Dagegen überwiegt in der Reihe der Stoffpaare aus einem der Alkohole mit Cyclohexan oder Hexan die Zunahme der Dispersionskräfte; in den Stoffpaaren mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol sind bei Benzol die Induktionskräfte und bei CCl_4 die Dipol-Quadrupol-Richtkräfte stark genug, so daß in allen diesen Fällen in der Reihe der homologen Alkohole auch bei Kettenverzweigung die Mischbarkeit allgemein stärker zunimmt.

Von diesen als Beispiel dienenden Fällen läßt sich nunmehr die Mischbarkeit einer ganzen Reihe weiterer aus der Literatur bekannter, beschränkt mischbarer, aus einem Dipolstoff und einem dipollosen

Tabelle 32.

Krit. Mischungstemperaturen von Stoffpaaren A—B.

Stoff A	Stoff B	K. M.—T. [1])
Methanol	n—Pentan	14,75 [2])
Methanol	n—Hexan	34,0
Methanol	n—Heptan	51,5 [2])

Tabelle 33.

Krit. Mischungstemperaturen von Stoffpaaren A—B.

Stoff A	Stoff B	K. M.—T. [1])
Anilin	n—Pentan	71,4 [3])
Anilin	n—Hexan	68,8 [4])
Anilin	n—Heptan	69,9 [3])
Anilin	n—Octan	71,8 [3])
Anilin	n—Nonan	74,4 [3])
Anilin	n—Dekan	77,6 [5])
Anilin	n—Undekan	80,6 [3])
Anilin	n—Dodekan	83,7 [3])

[1]) Kritische Mischungstemperatur in Grad C.
[2]) R. E. Cornish, R. E. Archibald, E. A. Murphy u. H. M. Evans, Ind. engin. Chem. 26, 299, 1934.
[3]) A. F. Shepard, A. L. Henne u. P. Midley jr., Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1958, 1931.
[4]) J. Moos, Diss. Berlin 19 .
[5]) J. H. Bruun u. M. M. Kicks-Bruun, Bur. of Stand. Journ. of Res. 8, 583, 1932.

Stoff bestehender Stoffpaare verstehen, ohne daß hierzu die Kenntnis der Mischungswärmen in jedem Einzelfall erforderlich wäre. Die in der Reihe Methanol-n-Pentan, Methanol-n-Hexan und Methanol-n-Hexan steigende obere krit. Mischungstemperatur (Tab. 32) müssen wir zurückführen auf eine Zunahme der Verschiedenheit des Energie- und Ordnungszustandes der das betreffende Stoffpapier bildenden Stoffe. Die gegenseitige Verknüpfung der Moleküle der Kohlenwasserstoffe wird mit zunehmender Kettenlänge wegen der stärker werdenden Dispersionskräfte ständig größer gegenüber der geringen und nahezu gleichbleibenden Wechselwirkung zwischen Methanol und dem betreffenden Kohlenwasserstoff und der starken Assoziation des Methanols. Die gleiche Erscheinung ist bei den aus Anilin und -Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Stoffpaaren zu beobachten (Tab. 33). Auch hier nimmt die krit. Mischungstemperatur mit Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette des dipollosen Stoffs zu, jedoch in viel geringerem Maße als in den Mischungen mit Methanol. Wird aber in das Anilin eine CH_3-Gruppe eingeführt, z. B. so, daß m-Toluidin entsteht, so wird, verglichen mit den Mischungen dieser Stoffe mit n-

Tabelle 34.

Kritische Mischungstemperaturen von Stoffpaaren A—B.

Stoff A	Stoff B	K. M.—T. [1])
n—Hexan	Nitrobenzol	19,0 [2])
n—Hexan	Phenol	42,5 [3])
n—Hexan	Anilin	68,8 [4])

Tabelle 35.

Kritische Mischungstemperaturen von Stoffpaaren A—B.

Stoff A	Stoff B	K. M.—T. [1])
n—Hexan	m—Nitrobenzol	— 30,0 [2])
n—Hexan	m—Kresol	+ 0 [5])
n—Hexan	m—Toluidin	21,3 [2])

[1]) Krit. Mischungstemp. in Grad C.
[2]) A. Dessart, Bull. Soc. chim. Belg. 35, 9; 1936.
[3]) M. Rothmund, Handb. d. angewandt. physikal. Chem., Kap. Löslichkeit.
[4]) J. Moos, loc. cit.
[5]) eigene rohe Bestimmung.

Hexan (Tab. 35), die Mischbarkeit besser entsprechend einer Abnahme der krit. Mischungstemperatur um fast 50° C. Durch Einführung der CH_3-Gruppe in das Anilin wird die auf Grund von Dispersionskräften erfolgende Wechselwirkung mit dem Kohlenwasserstoff Hexan erhöht, da der Dispersionsanteil im substituierten Anilin nunmehr größer ist. Daß es sich hierbei um eine ganz allgemeine Erscheinung handelt, läßt sich an einer Reihe weiterer Beispiele zeigen. Die krit. Mischungstemperatur der Stoffe Nitrobenzol und Phenol mit Hexan (Tab 34, 35) wird bei Einführung einer CH_3-Gruppe in meta-Stellung ebenfalls erniedrigt und zwar auch um etwa 50° C. Diese Differenz in den krit. Mischungstemperaturen (etwa 50° C pro CH_3-Gruppe) bleibt auch erhalten, wenn wir vom Hexan übergehen zum Cylohexan, wie an den Mischungen mit Anilin, bzw. mit m-Toluidin zu erkennen ist (Tab. 36). Auch beim Übergang vom Hexan zum Cyclohexan finden wir für einen bestimmten Dipolstoff konstante Differenzen in den krit. Mischungstemperaturen; für Anilin ergibt sich 38,7° C und dem-

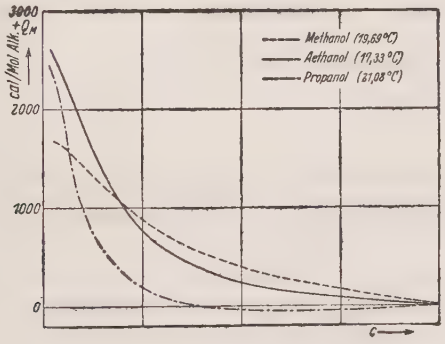

Abb. 18.
Molare Mischungswärmen in Wasser (0° C).

entsprechend für m-Toluidin 39,3° C. Auch diese Beobachtungen der Additivität deuten darauf hin, daß in allen diesen Fällen die Zunahme der Mischbarkeit auf eine verstärkte Wechselwirkung der zu mischenden Stoffe auf Grund von Dispersionskräften zurückzuführen ist, da nur diese Kräfte additiv mit wachsender Zahl der Atome im Molekül zunehmen.

Für die Deutung der Mischbarkeit der aliphatischen Alkohole mit Wasser, die ja mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette des

Alkohols abnimmt, stehen uns wieder die Mischungswärmen [7]) zur Verfügung (Abb. 18). Diese auf ein Mol des betreffenden Alkohols bezogene Mischungswärmen sind im Bereich geringer Alkoholkonzentration bei den Stoffpaaren Methanol-Wasser, Aethanol-Wasser und Propanol-Wasser (und bei den beiden ersten Stoffpaaren auch im übrigen Konzentrationsbereich) positiv, während beim Stoffpaar Propanol-Wasser bei höheren Alkoholkonzentrationen die Mischungswärmen schon schwach negativ sind. Die Wechselwirkung zwischen Alkohol und Wasser nimmt also, wie wir aus diesem Befund schließen müssen, mit der Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette, d. h. mit

Tabelle 36.

Kritische Mischungstemperaturen von Stoffpaaren A—B.

Stoff A	Stoff B	K. M.—T.[1])
Cyclohexan	Anilin	30,1 [2])
Cyclohexan	m—Toluidin	— 18 [3])

[1]) Krit. Mischungstemperatur Grad C.
[2]) J. Moos, loc. cit.
[3]) A. Dessart, loc. cit.

Zunahme der Dispersionskräfte im Alkohol ab. Die Wechselwirkung zwischen Alkohol und Wasser ist also in diesem Fall in erster Linie als eine Assoziation zu bezeichnen. Die Abnahme der Mischbarkeit mit Wasser beim Fortschreiten in der homologen Reihe der Alkohole ist somit bedingt durch die Abnahme der Assoziation Alkohol-Wasser gegenüber der fast gleichbleibenden und starken Assoziation des Wassers.

Ist somit qualitativ eine Deutung der bestehenden Mischbarkeitsverhältnisse möglich, so handelt es sich nun darum, diese auch quantitativ zu verstehen. Als Beispiel für eine nähere Betrachtung wählen wir die Mischungslücken Methanol-Cyclohexan und Methanol-Schwefelkohlenstoff. Methanol löst sich bei 20° C in Cyclohexan und in Schwefelkohlenstoff in fast gleichem Maße; die Sättigungskonzentrationen (c_s) an Methanol liegen bei fast denselben Molenbrüchen (in Cyclohexan $c_s = 0{,}0930$, in Schwefelkohlenstoff $c_s = 0{,}0902$). Die

[7]) Emil u. Margarethe Bose, Gött. Nachr. 1906, 306; die Dat. diesen Autoren wurden umgerechnet: die Konzentrationsangaben in Molenbruch Alkohol und die Misch.-Wärm. in cal. pro Mol Alkohol.

Mischbarkeit ist somit in erster Linie bedingt durch den Lösungszustand von Methanol, der ja nach Aussage der Mischungswärmen in beiden dipollosen Flüssigkeiten nahezu der gleiche ist. Lösen wir aber Cyclohexan, bzw. Schwefelkohlenstoff in Methanol, so zeigen sich deutliche Unterschiede in der Mischbarkeit: Cyclohexan ($c_s = 0{,}840$) mischt sich in geringerem Maße mit Methanol als Schwefelkohlenstoff ($c_s = 0{,}669$). Dies ist bedingt durch größere Wechselwirkung der Alkoholquadrupole und Multipole mit dem verhältnismäßig leicht anisotrop polarisierbaren Schwefelkohlenstoff gegenüber dem Cyclohexan, wie die auf die dipollosen Stoffe bezogenen ${}_0Q_M$-Werte deutlich erkennen lassen (Tab. 29). Daß überhaupt die Mischbarkeit der dipollosen Stoffe in Methanol besser ist als diejenige von Methanol in den dipollosen Stoffen, zeigt wiederum deutlich die Assoziation des Alkohols zu Komplexen hoher Ladungssymmetrie im Gebiet hoher Alkoholkonzentration, wodurch der nicht zu sehr verdünnte Alkohol sich praktisch als dipollose Flüssigkeit verhält.

Völlige Mischbarkeit ist somit bis zu solchen Mischungsverhältnissen vorhanden, bis zu welchen die polaren Eigenschaften der Alkoholmoleküle nicht unmittelbar in Erscheinung treten und dementsprechend die Solvatation, d. h. die Bildung lockerer Molekülhaufen die Eigenschaften der Mischungen bestimmt. Sowohl für die verdünnte Mischung von Methanol mit Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff als für die Mischungen von Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff in Methanol bestimmen die Solvatationserscheinungen den Energie- und Ordnungszustand, erst in dem Zwischengebiet treten die Assoziationserscheinungen des Alkohols als den Energiezustand der Mischungen bestimmend hervor und dementsprechend tritt in diesem Konzentrationsbereich die Trennung in zwei nebeneinander beständige Flüssigkeitsschichten (Phasen) ein. Neben dieser Wirkung der Molekularkräfte ist naturgemäß für eine quantitative Betrachtung auch die Molekularbewegung im einzelnen zu berücksichtigen, die stets im Sinne vollständiger Mischbarkeit wirkt. Auch die Wirkung der Schwerkraft darf nicht außer acht gelassen werden, die im entgegengesetzten Sinne, im Sinne einer Verschlechterung der Mischbarkeit, liegt. Wenn nämlich die Komplexe so groß geworden sind, daß die Kräfte der allgemeinen Massenanziehung gegenüber den geringen noch bestehenden Molekularkräften immer wirksamer werden, so folgt schließlich, da ja Dichteunterschiede der Stoffe stets genügend groß sind, eine „Ausflockung" der solvatisierten Komplexe und somit die Bildung der andern Flüssigkeitsschicht. Die genaue Lage der Mischungslücke ist folglich mitbestimmt durch das Schwerefeld der Erde.

Eine quantitativ theoretische Deutung dieses sich ausbildenden Gleichgewichts zwischen den Sättigungskonzentrationen ist schwierig und bisher noch nicht möglich; doch läßt sich, da der Grad der Durchmischung weitgehend bedingt ist durch die Größe der Molekularkräfte, auf Grund der Kenntnis der Mischungswärmen in gewissem Grade auch nach der quantitativen Seite hin die Frage der Mischbarkeit beantworten. Wir betrachten zu diesem Zweck nicht wie üblich den Mischvorgang der unverdünnten Flüssigkeiten, sondern die Mischung einer gesättigten Phase mit einer der beiden das betreffende Flüssigkeitspaar bildenden Flüssigkeiten. Bringen wir z. B. eine gesättigte Mischung von Methanol in Cyclohexan (Cyclohexanphase) mit weiterem Methanol in Berührung, so mischt sich je nach der Menge des zugefügten Methanols die Cyclohexanphase teilweise oder vollständig mit dem Methanol. War die Menge des zugefügten Methanols nicht

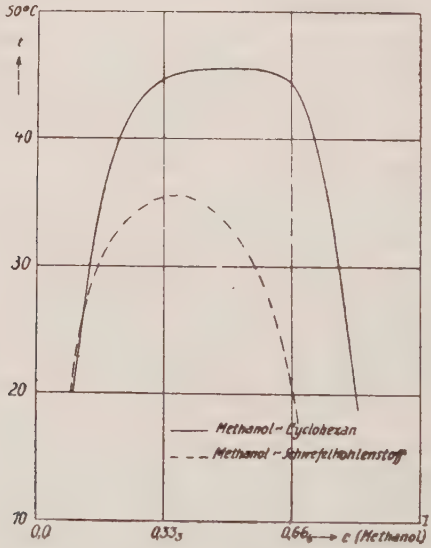

Abb. 19.
Mischungslücken.

hinreichend zur vollständigen Vermischung, so bildet sich nunmehr neben der Cyclohexanphase die Methanolphase aus, die Cyclohexan in Methanol bis zur Sättigung gelöst enthält. Die bei diesem Mischvorgang auftretende, auf ein Mol der Cyclohexanphase bezogene Wärmemenge ist ein Maß für den Grad der Mischbarkeit. Sie zeigt an, wieviel

Energie noch erforderlich ist, um die Assoziation des Alkohols auf einen zur vollständigen Mischbarkeit nötigen Grad zu erniedrigen; je größer der Betrag ist, desto unvollständiger ist somit die Durchmischung. Für die Auflösung der Cyclohexanphase in Methanol unter Bildung der Methanolphase ergibt sich so ein Betrag von — 560 cal pro Mol Cyclohexanphase. Umgekehrt können wir auch Methanolphase in Cyclohexan lösen, so daß Cyclohexanphase entsteht. Für diesen Mischvorgang erhalten wir (innerhalb der Versuchsfehler) die gleiche Wärmetönung von — 560 cal, jetzt aber pro Mol Methanolphase. Entsprechend der Gleichheit dieser beiden Energiebeträge ist die Mischungslücke Methanol-Cyclohexan (c, T-Diagramm) nahezu symmetrisch (Abb. 19). Dieselben Berechnungen für das beschränkt mischbare Flüssigkeitspaar Methanol-Schwefelkohlenstoff ergeben für die Schwefelkohlenstoffphase — 303 cal (20° C) und für die Methanolphase — 440 cal. Der hier bestehende Energieunterschied der beiden Phasen ist in bester Übereinstimmung mit der besseren Mischbarkeit von Schwefelkohlenstoff mit Methanol gegenüber derjenigen von Methanol mit Schwefelkohlenstoff. Darüber hinaus ist der verhältnismäßig niedrige Betrag von 303 cal für die Schwefelkohlenstoffphase gegenüber dem wesentlich größeren Betrag von 550 cal für die Cyclohexanphase in bestem Einklang mit dem besseren Lösungsvermögen von Methanol für Schwefelkohlenstoff als für Cyclohexan.

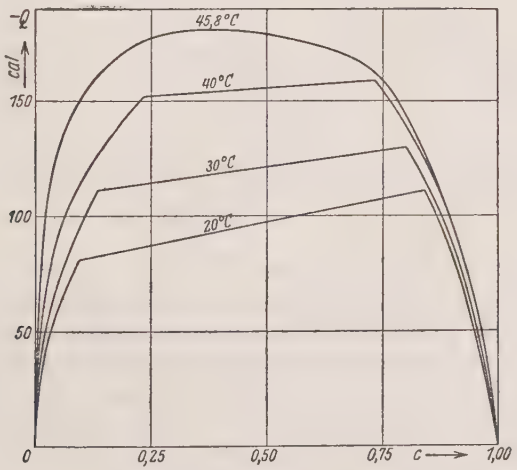

Abb. 20.
Mischungswärmen von Methanol-Cyclohexan
(bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf 1 Mol Mischung).

Fügen wir zu einer gesättigten Phase im Überschuß eine der beiden das betreffende Stoffpaar bildenden Flüssigkeiten hinzu, so daß sich eine homogene Mischung bildet und beziehen die dabei auftretenden Wärmemengen auf ein Mol der gesättigten Phase, so stellen diese Energiebeträge den Energieunterschied zwischen der gesättigten Phase und der sich bildenden verdünnten Mischung dar. Diese Wärmemengen geben somit Aufschluß über die Größe der Assoziation und Solvatation in den beiden gesättigten Phasen. Für das Stoffpaar Methanol-Cyclohexan sind diese Wärmemengen aus den auf ein Mol Mischung bezogenen Mischungswärmen (s. Abb. 20) berechnet[8]) worden (Abb. 21). Demnach werden beim Mischen der Methanolphase mit

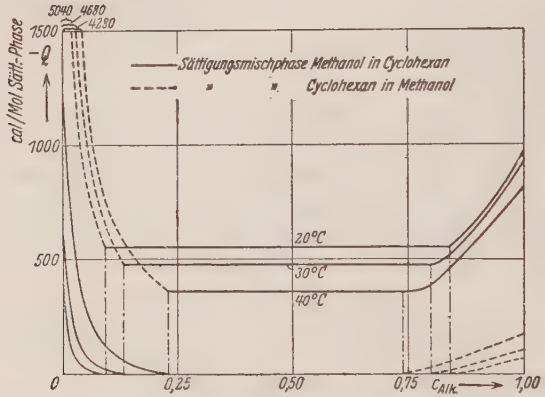

Abb. 21.
Verdünnungswärmen der Sättigungsphasen von Methanol-Cyclohexan (bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf 1 Mol Sättigungsphase).

Cyclohexan die größten Wärmemengen verbraucht, da ja der Alkohol in dieser Phase sehr stark assoziiert ist. In dem Konzentrationsgebiet, in dem die beiden gesättigten Phasen nebeneinander bestehen, sind die Wärmemengen unabhängig vom Molenbruch, da ja die beiden aneinandergrenzenden Phasen ihrer Zusammensetzung nach konstant bleiben

[8]) Die Berechnung geschieht in der Weise, daß von den experimentell bestimmten auf 1 Mol Mischung bezogenen Mischungswärmen der Betrag für die Bildung von 1 Mol Mischphase abgezogen wird; der verbleibende Rest stellt dann, bezogen auf 1 Mol Mischphase, die bei der Auflösung dieser Mischphase auftretende Wärmemenge dar.

und nur ihrer Menge nach sich verändern. Ganz entsprechend gehen die auf ein Mol Mischung bezogenen Mischungswärmen im Gebiet der Mischungslücke linear mit dem Molenbruch, da auch hier die auftretende Wärmemenge von den Mengen der sich bildenden Phasen abhängig ist (Hebelgesetz der Phasenmengen).

Für die Deutung der Temperaturabhängigkeit der Mischbarkeit ist es ebenfalls zweckmäßig, die Wärmemengen zu betrachten, die beim Auflösen einer gesättigten Phase in einer zur vollständigen homogenen Mischung nicht hinreichenden Menge einer der beiden das betreffende Stoffpaar bildenden Flüssigkeiten auftreten. Da die Assoziation des Alkohols mit steigender Temperatur abnimmt und dementsprechend die auf Mol Alkohol oder Mol Mischung bezogenen Mischungswärmen zunehmen, es wird der noch aufzuwendende zur völligen Mischung erforderliche Energiebetrag geringer und somit die Mischbarkeit besser. Als Beispiel wählen wir wiederum die Mischungslücke Methanol-Cyclohexan. Die Lösungswärme für die Cyclohexanphase in einer zur völligen Mischung nicht hinreichenden Menge Methanol nimmt unter Zunahme der Mischbarkeit von 550 cal (20° C), auf 478 cal (30° C) und 370 cal (40° C) ab (Abb. 21), um bei der kritischen Mischungstemperatur (45,7° C) völlig zu verschwinden. Bei der kritischen Mischungstemperatur ist der Alkohol aber keineswegs völlig entassoziiert. Die starke Opaleszenz der Mischungen bei dieser Temperatur und auch mehrere Grade darüber läßt noch eine bedeutende Assoziation erkennen. Die geringe zwischen den Phasen bestehende Grenzflächenspannung [9]) ermöglicht eine kolloidale Durchmischung der beiden Phasen. Völlige molekulare Durchmischung ist somit noch nicht vorhanden [10]). Die Begrenzung der Mischungslücke in Bezug auf Konzentration und Temperatur ist somit nicht eindeutig und scharf, sondern hängt in weitem Maße davon ab, nach welchen Eigenschaften wir den Grad der Durchmischung beurteilen.

Unsere eingangs gestellte Frage nach dem Wesen des flüssigen Zustands ist somit weitgehend beantwortet worden. Wir konnten aus der Größe der Mischungswärmen in jedem einzelnen Fall (oft in Verbindung mit der Molekularpolarisation und andern experimentellen Unterlagen) den Energie- und Ordnungszustand der Flüssigkeiten und

[9]) M. Volmer, Zs. physik. Chem. 125, 151, 1927; J. Moos, loc. cit.

[10]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. 1, 1935; R. S. Krishnan findet auf Grund der Lichtzerstreuung, daß bis etwa 20° C oberhalb der krit. Mischungstemperatur noch Assoziation vorhanden ist.

Flüssigkeitsgemische molekular beschreiben und von da aus die Mischbarkeit der Flüssigkeiten untereinander deuten.

Das Ergebnis in seiner Gesamtheit, wie es nunmehr vor uns liegt, bietet uns aber darüber hinaus einen noch tieferen Einblick in das Wesen des flüssigen Zustands. Wenn wir sehen, in welchen weiten Grenzen die Molekularkräfte je nach Art der betreffenden Flüssigkeiten sich zu ändern vermögen, und wie damit eine Änderung der inneren Struktur der Flüssigkeiten parallel geht, so erkennen wir die Möglichkeit zur Kennzeichnung der inneren Struktur der Flüssigkeiten nach der Größe der von den Molekülen ausgehenden Kräfte. In diesem Sinne scheidet K. L. Wolf [11]) sowohl Gemenge von zwei verschiedenen Flüssigkeiten als auch chemisch einheitliche Flüssigkeiten als „Mischungen" und „Lösungen": sind zwischen den Molekülen Kräfte irgendwelcher Art nicht vorhanden, so daß die Gestalt der Moleküle das Verhalten der Flüssigkeit allein bestimmt, so ist das Gemenge eine „Mischung", sind dagegen die Kräfte bedeutend und allein bestimmend für die Eigenschaften, so ist es eine „Lösung". Da es völlig kräftefreie Flüssigkeiten nicht gibt und ebenso das Verhalten der Flüssigkeiten nie allein durch die Molekularkräfte bestimmt wird, ist in jedem Einzelfall zu zeigen, wann sich ein Gemenge mehr als „Mischung", wann mehr als „Lösung" v e r h ä l t, wobei es sehr gut möglich ist, daß ein und dasselbe Flüssigkeitspaar in seinem Verhalten unter verschiedenen äußeren Bedingungen bald mehr einer „Mischung" oder bald mehr einer „Lösung" ähnelt. Der Grad der molekularen Vermengung muß aber, soll die Flüssigkeit vollständig beschrieben werden, mit zum Ausdruck gebracht werden. Dies geschieht, indem die Gemenge unterschieden werden als „molekulare" und „übermolekulare Gemenge"; es gibt also sowohl „molekulare" und „übermolekulare Mischungen" als auch „Lösungen".

Beispiele für „molekulare Mischung" bilden die Flüssigkeiten Hexan und Cyclohexan sowie ihre homogenen Gemische; Benzol steht entsprechend größeren Dispersionskräften in seinem Verhalten der „molekularen Lösung" schon näher. „Übermolekulare Mischungen" stellen die Alkohole in unverdünntem Zustand dar und sind in Gemischen, die wenig Cyclohexan oder Hexan enthalten; enthalten sie dagegen wenig Benzol, so handelt es sich um „übermolekulare Lösungen"; das Benzol ist an den Alkoholkomplexen „gelöst".

---

[11]) K. L. Wolf, Transactions of the Faraday Society 1937. Zs. gesamt. Naturw. 2, 297 (1936).

Die Mischbarkeit der Flüssigkeiten untereinander ist in dieser Darstellung wie folgt zu verstehen: „Molekulare Mischungen" werden stets in jedem Verhältnis untereinander mischbar sein, da molekulare Durchmischung ja schon in den unverdünnten Flüssigkeiten vorhanden ist und im übrigen die Molekularkräfte nur gering sind. Werden dagegen Flüssigkeiten, die „molekulare Lösungen" oder „übermolekulare Mischungen" oder „Lösungen" darstellen, miteinander in Berührung gebracht, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Grundsätzlich wird begrenzte Mischbarkeit immer dann zu beobachten sein, wenn „Mischungen" mit „Lösungen" und „molekulare Gemenge" mit „übermolekularen" zusammen gebracht werden. „Molekulare Mischungen" und „molekulare Lösungen" werden wohl in den seltensten Fällen untereinander begrenzt mischbar sein, ebenso „übermolekulare Mischungen" und „übermolekulare Lösungen". In allen übrigen Fällen jedoch sind Mischungslücken zu erwarten, insbesondere bei Stoffpaaren aus einer „molekularen Mischung" und einer „übermolekularen Mischung" (z. B. Cyclohexan-Methanol). Bei genügend hoher Temperatur ist stets beliebige Mischbarkeit zu erwarten, da dann stets der Zustand der „molekularen Mischung" erreicht wird. Es ist aber auch möglich, daß beim Übergang zu höheren Temperaturen für Stoffpaare, die untereinander bei niederer Temperatur völlig mischbar waren, begrenzte Mischbarkeit auftritt, nämlich dann, wenn die eine Flüssigkeit den Zustand der „molekularen Mischung" eher erreicht als die andere (untere krit. Mischungstemperatur). Völlige Mischbarkeit besteht dann wieder, wenn auch die andere Flüssigkeit den Zustand der „molekularen Mischung" erreicht (obere krit. Mischungstemperatur; geschlossene Mischungslücke).

Aus dem Auftreten begrenzter Mischbarkeit können wir auf entsprechende Unterschiede des flüssigen Zustands der zu mischenden Flüssigkeiten schließen. Die „molekularen und übermolekularen Mischungen und Lösungen" stellen sich dar als verschiedene Zustände innerhalb der Erscheinungsform der Flüssigkeit. Denn ebenso wenig wie Gase und feste Körper, Gase und Flüssigkeiten, oder auch feste Körper und Flüssigkeiten unbegrenzt miteinander mischbar sind, weil sie verschiedene Zustände des Stoffs (Formarten) darstellen, so ist auch die Mischbarkeit von Flüssigkeiten begrenzt, da innerhalb des flüssigen Zustands verschiedene Stufungen vorhanden sind, und eben diese werden mit dem Ausdruck „molekulare und übermolekulare Mischungen und Lösungen" gekennzeichnet.

Auch das Auftreten kolloidaler Flüssigkeiten in Fällen begrenzter Mischbarkeit steht mit diesem Ergebnis im Einklang. Denn ebenso wie

beispielsweise ein fester Körper sich in einer Flüssigkeit an der Grenze der Sättigung unter bestimmten Bedingungen kolloidal zu lösen vermag, so ist dies auch bei der Vermengung von begrenzt mischbaren Flüssigkeiten der Fall, entsprechend der Tatsache, daß in beiden Fällen Phasengrenzflächen, d. h. Grenzflächen verschiedener Zustände des Stoffs auftreten.

Die Frage nach dem Wesen des flüssigen Zustands, wie wir sie einleitend stellten, findet ihre Beantwortung in umfassender Form. Die in üblicher Weise gebrauchte Einteilung des Stoffs in gasförmige, flüssige und feste Formart erweist sich als zu eng; zu mindest der flüssige Zustand bedarf einer weiteren Unterteilung und Stufung. Das Gegenspiel von Gestalt und Kraft bringt hier eine stetige Reihe weiterer Formarten hervor, die aber makroskopisch erst an den Erscheinungen der Mischbarkeit sichtbar werden. Und dies Gegenspiel von Gestalt und Kraft kann sich in der Flüssigkeit deshalb so deutlich äußern, weil hier sowohl die den Molekülen eigene Gestalt als auch Kraft sich in genügend weitem Maße innerhalb der durch den flüssigen Zustand gegebenen Grenzen ändern kann, wie es im Gas und im kristallisierten festen Körper in diesem Maße nicht möglich ist. Der flüssige Zustand erweist sich als der formenreichste unter den Formarten des Stoffs.

VI. Zusammenfassung.

Als Beitrag zur Klärung der Frage nach dem Wesen des flüssigen Zustands und zur Deutung der Mischbarkeit von Flüssigkeiten wurden die Mischungswärmen und die Mischbarkeit von Flüssigkeitspaaren bestimmt.

Zur Bestimmung der Mischungswärmen wurde ein neues Kalorimeter, dessen Meßprinzip sich bereits bei früheren Arbeiten bewährt hatte, entsprechend erhöhten Anforderungen an die Meßgenauigkeit und Temperaturbereich weiter vervollkommnet. Es erlaubt die genaue Bestimmung der Mischungswärmen von Stoffen hohen Dampfdrucks über den ganzen Konzentrationsbereich bis zu sehr geringen Konzentrationen eines der beiden Stoffe und bis zu Temperaturen von 60° C.

Mit diesem Kalorimeter wurden die (in allen Fällen negativen) Mischungswärmen der Stoffpaare Methanol-Schwefelkohlenstoff, Aethanol-Schwefelkohlenstoff, Aethanol-Methanol, Aceton-Cyclohexan und Aceton-Benzol bei 20° C, Aethanol-Cyclohexan, Aethanol-Benzol und Benzol-Cyclohexan bei 20° und 40° C, sowie von Methanol-n-Hexan bei 20°, 30°, 34° C und Methanol-Cyclohexan bei 20°, 30°, 40° und 45,8° C gemessen. Diese Messungen wurden ergänzt durch Untersuchungen der Mischbarkeit der aus einem der aliphat. Alkohole und einem der Stoffe Cyclohexan, n-Hexan, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Methanol bestehenden Flüssigkeitspaare im Temperaturbereich von + 60° bis — 190° C, wobei einige neue Mischungslücken aufgefunden wurden. Weiterhin wurden in diesem Zusammenhang die Mischungslücken der Stoffpaare Methanol-Cyclohexan, Methanol-n-Hexan und Methanol-Schwefelkohlenstoff genau festgelegt.

Die von molekulartheoretischem Standpunkt vorgenommene Auswertung der Mischungswärmen führte bezüglich des Energie- und Ordnungszustandes in Flüssigkeiten und der Deutung der Mischbarkeit zu folgendem Ergebnis:

Die Wechselwirkung zwischen Molekülen dipolloser Flüssigkeiten beruht auf der Wirkung von Dispersionskräften; sie ist eine reine Solvatation. In der linearen Konzentrationsabhängigkeit und der mit

steigender Temperatur erfolgenden Abnahme der Mischungswärmen kommt das zum Ausdruck.

Bei den Flüssigkeitspaaren, die aus einem der aliphat. Alkohole und einer dipollosen Flüssigkeit bestehen, erweist sich die Wirkung der Molekularwechselwirkung auf den Ordnungszustand als stark abhängig vom Mischungsverhältnis. Drei Konzentrationsgebiete lassen sich so nach Aussage der Mischungswärmen unterscheiden. Im Gebiet großer Verdünnung des Alkohols, in welchem der Alkohol, wie die Konzentrationsunabhängigkeit der Mischungswärmen in diesem Gebiet zeigt, in monomolekularem Zustand vorliegt, wirken die Moleküle des Alkohols auf diejenigen des dipollosen Stoffs auf Grund von Dispersionskräften und Induktionskräften aufeinander, welch' letztere ihrer Größe nach von der Anisotropie der Polarisierbarkeit und etwa vorhandenen Partialmomenten des dipollosen Stoffs abhängen. Im Bereich hoher Konzentration des Alkohols sind ebenfalls Dispersionskräfte für die molekulare Wechselwirkung maßgebend, daneben aber sind, wie die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen in Verbindung mit der Änderung der molaren Raumbeanspruchung zeigt, nicht zu vernachlässigende Induktionskräfte vorhanden, die zurückgeführt werden auf die Quadrupol- und Multipolmomente der zu Komplexen höherer Ladungssymmetrie zusammengelagerten Alkoholmoleküle. Schließlich treten in einem dazwischen liegenden Konzentrationsgebiet die auf Grund von Dipolkräften erfolgende Assoziation des Alkohols in stöchiometrischen Verhältnissen im Verhalten der Mischungen bestimmend hervor, wie die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen übereinstimmend ergeben.

Diese starke auf die Größe der Bindefetigkeit (8 kcal pro Mol OH) zurückzuführende Assoziation der Alkohole steht, wie der Vergleich mit einem Keton (Aceton, 3 kcal pro Mol CO) zeigt, nicht nur im Zusammenhang mit der Größe des Dipolmoments. So ist z. B. die Größe der Bindefestigkeit im Keton trotz größeren Moments geringer als bei den Alkoholen. Die Größe der Bindefestigkeit ist nämlich außer der Größe des Moments noch bedingt durch dessen Lage im Molekül; Behinderung und Abschirmung der Dipolgruppe verkleinert den Assoziationsgrad der Alkohole, wie an Hand der Mischungswärmen an einer Reihe von Fällen gezeigt wird.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse lassen sich die beobachteten Mischbarkeitsverhältnisse zwanglos deuten. Beschränkte Mischbarkeit liegt demnach immer dann vor, wenn in dem betreffenden Flüssigkeitspaar einer der beiden Stoffe stark assoziiert ist und die Wechselwirkung zwischen

den beiden Stoffen demgegenüber nur gering ist. Da mit steigender Temperatur die Assoziation zurückgeht, so wird die mit Erhöhung der Temperatur zunehmende Mischbarkeit ebenfalls verständlich.

So führt eine von der den Molekülen eigenen Gestalt und Kraft ausgehende Betrachtungsweise zu einem tieferen Verständnis des flüssigen Zustands. Dieser erweist sich, wie besonders die Erscheinungen der Mischbarkeit in diesem Zusammenhang zeigen, als unterteilbar in verschiedene weitere „Zustandsarten", die je nach dem Grad der molekularen Durchmischung und der Größe der Molekularkräfte nach K. L. Wolf als „molekulare und übermolekulare Mischungen und Lösungen" bezeichnet werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus für sein stets förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit und für die bereitwillige Unterstützung der experimentellen Untersuchungen aus Institutsmitteln.

Lebenslauf.

Am 14. Dezember 1910 wurde ich, Hermann Frahm, in Berlin-Schöneberg als Sohn des Ingenieurs Karl Frahm geboren. Infolge häufigen Wechsels des Wohnsitzes meiner Eltern besuchte ich nacheinander: von Ostern 1918 bis Ostern 1920 die Vorklassen des Realgymnasiums zu Berlin-Lankwitz, die Realschule und darauf bis Herbst 1924 das Realgymnasium in Rostock, bis Herbst 1925 das Reformrealgymnasium in Elmshorn bei Hamburg und bis Ostern 1930 das Realgymnasium in Rendsburg (Holstein), wo ich die Reifeprüfung bestand. Ab Herbst 1930 studierte ich in Kiel Chemie, Physik, physikalische Chemie und Botanik, bzw. Bakteriologie. Im Herbst 1932 bestand ich das erste und im Frühjahr 1934 das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Meine Promotionsarbeit in physikalischer Chemie begann ich in Kiel und setzte sie in Würzburg fort. Vom April 1935 bis März 1936 war ich in Kiel am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie als Hilfsassistent tätig. Seit März 1937 arbeite ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Meine akademischen Lehrer waren:

in physikalischer Chemie:
Prof. Dr. K. L. Wolf;
in Chemie:
Prof. Dr. Diels, Prof. Dr. Mumm;
in Physik:
Prof. Dr. Zahn, Prof. Dr. Freiherr Rausch v. Traubenberg, Prof. Dr. Harms;
in Botanik und Bakteriologie:
Prof. Dr. Tischler, Prof. Dr. Burgeff, Prof. Dr. Henneberg.